

NANOMATERIAIS CERÂMICOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

▶▶▶ Síntese e Aplicações

Organizadoras

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Joelda Dantas



Editora Poisson

1ª Edição
2021

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Joelda Dantas



NANOMATERIAIS CERÂMICOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO: **Síntese e Aplicações**

1ª Edição

Belo Horizonte

Poisson

2021

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Msc. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
Msc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Msc. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Capa e Diagramação

Dra. Elvia Leal – UFCG

Correção

Dra. Joelda Dantas – UFPB
Dra. Elvia Leal – UFCG
Dra. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa – UFCG

Revisão e Edição

Dra. Joelda Dantas – UFPB
Dra. Elvia Leal – UFCG

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

E57	Nanomateriais cerâmicos por reação de combustão/ Organização Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa; Joelda Dantas - Belo Horizonte - MG: Poisson, 2021
	Formato: PDF ISBN: 978-65-5866-149-8 DOI: 10.36229/978-65-5866-149-8
	Modo de acesso: World Wide Web Inclui bibliografia
	1. Engenharia 2. Educação. I. COSTA, Ana Cristina Figueiredo de Melo; II. DANTAS, Joelda III. Título.
	CDD-620
	Sônia Márcia Soares de Moura - CRB 6/1896

O conteúdo dos Capítulos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

Organizadoras

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa



Coordenadora do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UAEMA). Doutora em Ciências dos Materiais pela UFSCar em 2002 e professora Titular do Curso de Engenharia de Materiais da UFCG. Atua no desenvolvimento de novos materiais via síntese química, atividades relacionadas à nanotecnologia e desenvolvimento de materiais para aplicação em eletro-eletrônica, catálise, materiais magnéticos, ópticos, nanocompósitos, biomateriais, membranas cerâmicas e marcadores biológicos. Possui experiência em síntese e caracterização de materiais, desenvolvimento de materiais magnéticos para aplicações em catálise, absorvedores de radiação eletromagnética, marcadores biológicos e dispositivos magnéticos

moles. Participa como membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (conceito CAPES 5). Também atua na formação de recursos humanos participando ativamente dos programas de Iniciação Científica PIBIC/CNPq; PIBIT/CNPq e PIVIC/UFCG.

Contato: ana.figueiredo@professor.ufcg.edu.br

Joelda Dantas



Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2010). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2012 e 2016). Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho (Master Educacional, 2016). Pós-doutorado PNPd/CAPES no Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER/UFPB). Atua na área de Tecnologias Aplicadas aos Nanomateriais, Desenvolvimento de novos materiais, Sínteses química de pós cerâmicos, Síntese "verde", Caracterização de materiais, Catálise heterogênea (nanocatalisadores magnéticos, óxidos e residuais) e Fotocatálise. Desenvolve pesquisas com ênfase em Materiais Aplicados às Energias

Renováveis e Conversão da Biomassa em Biocombustíveis. Atua na formação de recursos humanos em Cursos de Graduação, Pós-Graduação, Especialização e Técnico.

Contato: joelda.dantas@cear.ufpb.br

Prefácio

Os processos de síntese química podem ser descritos como sendo atos de equilíbrio manipulados de acordo com determinadas especificações para criação de materiais ou produtos, um desempenho de equilíbrio de fótons, elétrons e partículas em meio fluido para criar movimentos, fluxos ou explosões que geram materiais adequados e altamente requisitados no desenfreado avanço da tecnologia contemporânea. Existem várias peças no quebra-cabeça das sínteses químicas que vêm sendo elucidadas ao longo dos anos mediante pesquisas e adoções de novas tecnologias associadas. Algumas envolvem economia, outras, sustentabilidade, sendo que todas desempenham papéis importantes.

Este livro intitulado “Nanomateriais Cerâmicos por Reação de Combustão: Síntese e Aplicações” está intencionalmente focado nos princípios elementares e técnicos subjacentes aos aspectos tecnológicos do método da síntese química por reação de combustão, mas também envolve o seu progresso de *scale-up* e aplicações. A reação de combustão é vivenciada de forma trivial no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) como uma ferramenta fundamental para obtenção de pós cerâmicos que possuem as características desejadas para aplicações como em catálise, materiais absorvedores de radiação eletromagnética, biomateriais e spintrônica. Também é importante destacar a escassez de tecnologias em desenvolvimento difundidas na literatura focada nos métodos de síntese química que oferecem as vantagens de dados operacionais para oportunizar um aumento de escala, especialmente quando se trata da reação de combustão, sendo que a escalabilidade tem sido uma tendência mundial nos setores, sejam laboratoriais ou industriais, figurando uma necessidade que se torna ainda mais sobrepujante diante do contexto atual em que os inúmeros e diversos segmentos buscam se reinventar para manter competitividade e inovação, e isto ainda mais recentemente acentuado devido a pandemia de COVID-19, iniciada no ano de 2020 e causada pelo vírus SARS-CoV-2 ou Novo Coronavírus, a qual vem causando repercussões de cunho biomédico, epidemiológico, impactos sócio-econômicos, políticos, culturais e históricos.

Estruturamos o livro em onze capítulos dos quais os dois primeiros compilam informações gerais e conhecimentos técnico-científicos de grande relevância que podem ser aproveitados pelos leitores sobre os princípios da reação de combustão e sua *scale-up*, por outro lado, por exemplo, para pesquisadores com *expertise* neste tipo de síntese, a seção sobre o método será trivial, no entanto, este público poderá se beneficiar ao ver uma diferente abordagem que é panoramicamente apresentada sobre o tema, contendo uma metodologia em situações reais, ao passo que incentiva a imersão na leitura completa do livro. Os demais capítulos podem ser selecionados por aqueles interessados em atender as necessidades de específicas e importantes aplicações para os materiais obtidos, podendo impulsionar ou aprimorar ideias. A obra como um todo se mostra de grande relevância, principalmente para aqueles que vivenciam os desafios envolvidos na temática das sínteses químicas.

De abordagem objetiva, a obra é baseada nos estudos desenvolvidos por graduandos, pós-graduandos, pesquisadores e docentes envolvidos no grupo de pesquisa de Sínteses dos Materiais Cerâmicos e do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UFCG, e que também atuam na UFPB, UEPB, IFPB, UFRN, UFRPE, UFSCar, UNIFEI e IEAv. Seu primeiro capítulo é uma abordagem dos principais fundamentos da reação de combustão, e o segundo capítulo voltado para exemplificar como a síntese em maior escala funciona, e, ao fazê-lo, evidencia as vantagens deste processo, sendo a expectativa demonstrar a eficiência e a viabilidade técnica, como também despertar ideias para novas e eficientes estratégias de produção por parte dos interessados na área de ciências, engenharias e profissionais. Os demais capítulos são abordagens de algumas diferentes aplicações dos pós produzidos por reação de combustão, os quais ressaltam a importância do método. Por causa do perfil de abordagem fundamental, esperamos que também sirva bem àqueles que precisam entender as limitações das soluções técnicas dos processos de síntese e requerem uma compreensão científica mais direcionada e prática do que está sendo proposto, e que necessitam de forma mais particular conhecer o progresso da pesquisa nesta área.

As contribuições de todos os autores e seus colaboradores, a quem agradecemos a confiança e espírito de parceria; junto ao apoio e as excelentes sugestões dos revisores e editores, nos ajudaram muito na preparação desta obra.

Um esforço significativo foi feito por todos para a realização desta edição do livro. Assim, agradecemos a Deus, e, nós gostaríamos de receber comentários dos leitores sobre questões que possam interessar para uma próxima edição.

Agora, é hora de desejar sucesso ao livro e que seja bem difundido; e aos leitores, uma boa leitura! E, passar para o próximo Projeto.

Joelda Dantas

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Sumário

Capítulo 1 - A reação de combustão: uma abordagem técnica das principais generalidades Joelda Dantas, Elvia Leal, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	08
Capítulo 2 - <i>Insight</i> para a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como uma potencial aplicação na produção de biodiesel comercial Joelda Dantas, Elvia Leal, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	38
Capítulo 3 - Estudo da obtenção de ésteres metílicos utilizando o compósito cerâmico Ba-Co-Fe como um catalisador Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes, Elvia Leal, Joelda Dantas, Ana Carla Campos do Nascimento, Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	70
Capítulo 4 - Síntese de Al_2O_3 via reação de combustão para utilização como suporte catalítico do Ni visando a produção de biodiesel Normanda Lino de Freitas, Genival Júnior Leôncio Vieira, Joelda Dantas, Gabrielle de Sousa Brito, Talita Kênya Oliveira Costa, Elvia Leal	101
Capítulo 5 - Preparação de catalisadores de Co suportados em Al_2O_3 visando destinação na produção de biodiesel Normanda Lino de Freitas, Joelda Dantas, Izabelle Maria Barros Barbosa, Talita Kênya Oliveira Costa, Elvia Leal	121
Capítulo 6 - Catalisadores superácidos de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ destinados a reação de esterificação do óleo de algodão para produção de biodiesel Francisco Nilson da Silva, Hudson de Araújo Batista, Thales Felipe Barbosa de Moura, Ana Beatriz de Sousa Barros, Joelda Dantas, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	144
Capítulo 7 - Síntese por reação de combustão de catalisadores a base de óxido ferroso para a produção de biodiesel Alex Cavalcante Feitosa, Adriano Lima da Silva, Joelda Dantas, Francisco Nilson da Silva, Ana Flávia Felix Farias, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	176
Capítulo 8 - Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 para aplicação como dispositivos biomédicos Pascally Maria Aparecida Guerra de Araújo, Samuel Brito Ferreira Santos, Elvia Leal, Marcelino Guedes de Lima, Líbia de Sousa Conrado de Oliveira, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	202
Capítulo 9 - Influência do tipo de precursor na síntese por reação de combustão do ZnO dopado com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} visando a obtenção de SMDs Lucius Vinicius Rocha Machado, Ítallo Campos Gonçalves de Moraes, Ana Flávia Felix Farias, Manoel Ribeiro da Silva, Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	222
Capítulo 10 - Ferritas do tipo espinélio para utilização como absorvedor de radiação eletromagnética Verônica Crithina de Souza Diniz, Elvia Leal, Manoel Ribeiro da Silva, Antônio Carlos da Cunha Migliano, Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa	240
Capítulo 11 - Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula de materiais cerâmicos Deisy Teles de Araújo, Samuel Barbosa Araújo, Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, Ana Flávia Felix Farias	262
Autores	281

Capítulo 1

A REAÇÃO DE COMBUSTÃO: UMA ABORDAGEM TÉCNICA DAS PRINCIPAIS GENERALIDADES

Joelda Dantas

Elvia Leal

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: Este Capítulo trata sobre a reação de combustão e concentra-se, em particular, nas principais generalidades dessa simples e eficiente técnica de síntese de materiais avançados, enfocando de forma sucinta, porém com pretensões pertinentes e instrutivas, seções contendo os conceitos teóricos, a reação geral e estequiométrica, os tipos de combustíveis comumente utilizados, inflamabilidade e a dinâmica de propagação de chamas, tipos de recipientes, alguns nanomateriais produzidos e suas possíveis aplicações. Além disto, uma outra seção é dedicada ao importante diferencial da produção em escala piloto de 200 g/batelada, praticada numa Planta Piloto patenteada e situada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), vinculado a Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), onde diversos nanomateriais cerâmicos são produzidos e caracterizados com boas propriedades finais para aplicações em importantes áreas tecnológicas, tais como em biocombustíveis, biosensores, absorvedores de radiação eletromagnética, biomateriais e spintrônica. A combustão ocorre basicamente pela utilização de um bom combustível em reação de cadeia com reagentes químicos precursores, uma fonte de aquecimento externo e oxigênio. O objetivo central desse Capítulo é demonstrar de forma instrutiva a viabilidade técnica e econômica da reação de combustão na produção de materiais cerâmicos avançados, oferecendo relatos úteis que estimulam a busca de novos potenciais materiais para diversas aplicações. Espera-se familiarizar os leitores estudantes a respeito da síntese e avaliação dos nanomateriais produzidos por essa rota, e em contrapartida fornecer aos pesquisadores, sejam acadêmicos ou cientistas de materiais e industriais, algumas respostas e sugestões que conduzam o direcionamento para avaliação e exploração de novos meios de alavancar a produção desses materiais tão vantajosos para inúmeras aplicações tecnológicas.

Palavras-chave: Reação de combustão, generalidades técnicas, nanomateriais, *scale-up*,

1. PANORAMA GERAL DO MÉTODO QUÍMICO DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Estudos com foco nos materiais cerâmicos reportam as boas propriedades exibidas por estes materiais quando obtidos por métodos de síntese química que favorecem a nanoescala. Nanomateriais (NMs) são as pedras angulares da nanociência e nanotecnologia, sendo que os avanços recentes da nanotecnologia abriram novos caminhos para seu uso em vários campos. Isto se justifica pelo fato de que materiais em escala micrométrica exibem principalmente as mesmas propriedades físicas que a de materiais a granel, enquanto em nanoescala, eles exibem distintamente diferentes propriedades físicas especiais. Isto ocorre porque a grande superfície para relação de volume e tamanho de partículas, são propriedades dependentes que afetam as propriedades físicas e químicas de nanopartículas (Xie et al., 2022; Zhou et al., 2022; Reddy et al., 2021), o que propicia características adequadas para variadas aplicações.

Por esta ocasião, cresce a necessidade do entendimento das propriedades dos nanomateriais, sendo que os métodos de síntese são fortemente responsáveis por imprimir determinadas particularidades para especiais solicitações, como é o caso da reação de combustão, que está cuidadosamente abordada neste capítulo, podendo esta via de síntese resolver efetivamente vários problemas, suprimindo possíveis perspectivas e muitos desafios vivenciados na atualidade quando se leva em consideração as iminentes necessidades do progresso científico e tecnológico na ótica das cerâmicas avançadas.

A reação de combustão é uma técnica atraente para sintetizar uma ampla variedade de nanomateriais, materiais avançados que incluem os pós ou produtos cerâmicos, compostos intermetálicos, compósitos, ligas e materiais funcionalmente classificados. Segundo Mukasyan, Rogachev e Aruna (2015) este método consiste numa reação exotérmica que emite onda de incandescência de combustão, com capacidade de auto propagar-se em meios heterogêneos originando a produção de materiais sólidos com as microestruturas desejadas, e ainda com as propriedades físicas e químicas esperadas. O método foi descoberto no final dos anos 60 (sessenta) na antiga União Soviética (Merzhanov, Shkiro e Borovinskaya, 1967; Merzhanov e Borovinskaya, 1972). A história desta descoberta e o desenvolvimento de suas aplicações tecnológicas têm sido descritos em inúmeros livros e revistas (Merzhanov, 1990; Hlavacek, 1991; Varma et al., 1998; Turns, 2013; Rogachev e Mukasyan, 2015; Leal et al., 2018; Dantas et al., 2020; Dantas et al., 2021). O método é vividamente descrito nas memórias de Alexander G. Merzhanov, que é um dos fundadores da síntese de combustão (Merzhanov, 2012).

Na Índia, o processo de síntese de combustão em solução foi descoberto quando o nitrato de alumínio e a ureia foram aquecidos até a temperatura de ignição, obtendo alumina em uma única etapa (Patil et al., 2008). A partir de então até agora, o método foi utilizado para obter óxidos simples e complexos com propriedades diferentes, como, superparamagnetismo (Gilani et al., 2018), propriedades elétricas (Lopera et al., 2017), propriedades ópticas (Zang et al., 2019), para várias aplicações. Conforme Chavarriaga et al. (2019) esta rota sintética de baixa temperatura e auto propagação para os nanóxidos pelos processos de combustão da solução dos precursores combustíveis, fornece a composição, estrutura e propriedades desejadas para muitos tipos de materiais tecnologicamente úteis, como alumina, céria, titânia, ítria, zircônia e óxidos de ferro. No estudo de Wei et al., 2022 quando sintetizaram cerâmicas porosas de AlN por meio da combinação de fundição por congelamento e síntese de combustão, foi relatado o fato de que uma vez cessada a onda de combustão, a temperatura máxima de combustão diminui rapidamente, o que restringe a densificação da amostra em um certo grau. De acordo com os autores, esses méritos tornam a síntese por combustão um

método econômico e viável para a preparação de cerâmicas porosas, em que estes produtos podem ser usados como suportes de catalisador, filtros e reforços compostos.

Em relação a esta última classe de materiais, a síntese por reação de combustão, dentre outros métodos químicos, tem se destacado para produção de muitos sistemas cerâmicos incluindo as cerâmicas magnéticas, visto fornecer a obtenção destes materiais de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos a obtenção de pós com partículas em escala nanométrica, elevada área superficial, considerado grau de pureza (monofásicos), estabilidade térmica, homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com uma alta cristalinidade. De acordo com Intaphong et al. (2019) nesse processo de síntese tem-se uma reação auto energética que utiliza aquecimento e resfriamento extremamente rápidos para produzir materiais ferríticos em questão de segundos, prosseguindo por uma onda de combustão que se move pelos reagentes.

Em conformidade com Ravichandran et al. (2018) a síntese por combustão é uma técnica simples e economicamente viável para a preparação de nanomateriais. Por meio da reação de combustão pode-se realizar a preparação de pós em bateladas em escala piloto (Costa e Kiminam, 2012; Dantas e Costa, 2019). É um método econômico, devido ao seu caráter exotérmico, os equipamentos para este processo serem simples, a reação completa demandar pouco tempo e permitir a obtenção de materiais monofásicos (Xanthopoulou, 2010). Os autores Ma et al. (2021) reportaram de outros estudos o fato de que, é notável que a geração de energia suficiente e a reação exotérmica que ocorrem nos processos de combustão proporcionem uma energia de transição mais baixa, diminuindo assim a energia térmica para a modelagem de redes de óxido de metal de transição. O recozimento a baixa temperatura da combustão química torna a rota potencial e de baixo custo de energia.

A técnica da reação de combustão envolve uma mistura redox composta por reagentes oxidantes e um combustível, considerando a relação oxidante/redutor equivalente à unidade, sendo que a composição estequiométrica corresponde à reação de máxima energia liberada e que a quantidade dos componentes é calculada com base na termodinâmica dos propelentes e explosivos, de forma que com o aquecimento e após o processo global de síntese concluído, tem-se normalmente originado como produto final nanopartículas apropriadas para diversas aplicações pretendidas. De acordo com Jain et al. (1981) a composição estequiométrica da mistura inicial é calculada levando em conta as valências dos elementos reativos, e quando as valências estão balanceadas, pode-se obter a composição estequiométrica pelo cálculo termodinâmico de calor de formação e da energia de ligação dos produtos e reagentes.

Dentre as principais vantagens da técnica de síntese por combustão, tem-se o fato de requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de reação. Ademais, como citado anteriormente, não requer múltiplas etapas, o custo da técnica é relativamente baixo devido os precursores baratos e também por não necessitar de equipamentos sofisticados para a sua execução, além de que normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas.

Sendo a reação de combustão uma técnica que pode ser descrita levando em consideração a conservação de massa por uma reação química simples, em que se deve ter como norma o fato de que a massa total de produtos da reação seja igual a massa total dos reagentes (oxidante (íons metálicos) + complexante (combustível)), o mecanismo de aquecimento e a temperatura dessa reação química possuem influência direta nas características estruturais e morfológicas das nanopartículas obtidas. Conforme seja o mecanismo de aquecimento, por micro-ondas, fornos tipo mufla ou por intermédio de resistências elétricas, as características morfológicas e estruturais do material sintetizado são diretamente afetadas.

Desta maneira, a fonte externa de aquecimento fornece calor suficiente, induzindo a ignição ao combustível misturado com os reagentes oxidantes. Em função da ocorrência da ignição, ocorre de forma brusca um aumento de temperatura em um curto período de tempo e de forma explosiva, condicionando a liberação de gases (Figura 1) e uma grande quantidade de energia exotérmica para o meio.



Figura 1. Exemplo ilustrativo da liberação de gases e da ocorrência de chamas capturados durante a reação de combustão. **Fonte:** Acervo dos autores, 2021.

No entanto, muito embora a liberação de gases tende a minimizar o estado de aglomeração das nanopartículas que se formam, por outro lado, isso pode ser visto como um inconveniente da técnica de combustão por razões de risco a saúde humana e de cunho ambiental, entretanto, isso é uma questão que pode ser sanada mediante a adoção de um rigoroso sistema de controle para lavagem de gases. Em conformidade com Toniolo et al. (2005) pode-se dizer que um bom combustível, além de ter boa viabilidade comercial, deve reagir não violentamente, produzir gases não tóxicos e agir como um complexante para cátions metálicos. Sutka e Mezinskis (2012) relataram que a reação de combustão é um processo de síntese que possui influência de diversas variáveis, tais como o mecanismo de aquecimento, temperatura de síntese, quantidade e tipo do agente complexante (combustível), aditivos, atmosfera e balanço de oxigênio.

Logo, fica evidenciado a complexidade das variáveis que controlam a síntese por reação de combustão e a necessidade de estudá-los. Entretanto, a viabilidade técnica e econômica na produção de materiais cerâmicos avançados, torna atraente esta rota de síntese porque a técnica permite uma rápida obtenção e sem múltiplas etapas no procedimento total.

2. ESTEQUIOMETRIA DA REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Uma característica preponderante da síntese por reação de combustão é possibilitar a distribuição homogênea dos elementos constituintes em escala molecular por meio de soluções precursoras, de forma que, devido a isto, pode-se inclusive proceder com dopagens e ainda administrar o controle em níveis de ppm, e consequentemente propiciar a soma de boas propriedades a partir de diferentes estruturas, originando diversos sistemas cerâmicos como materiais com funções versáteis para específicas aplicações. Assim, a técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes (sais metálicos) e um complexante orgânico (redutor ou combustível) (Jain, Adiga e Pai Verneker, 1981; Guo et al., 2009). Isto apoia a abordagem dos autores Manikandan et al. (2021) de que usando o método de combustão em solução, várias estruturas de óxidos possíveis podem ser preparadas, mas que, além disso, este processo não é apenas adequado para sintetizar materiais de óxido nanométrico, mas também permite, por exemplo, a dopagem padronizada de várias quantidades de íons de terras raras, em uma única etapa.

São exemplos de agentes oxidantes os nitratos, acetatos, carbonatos, bromatos, cromatos, cloratos, dicromatos, iodados, percloratos, permanganatos, sulfatos, sulfetos, os peróxidos e os isopropóxidos. A escolha destes precursores geralmente se baseia na força de ligação ou energia de ligação necessária para separação dos íons, comercialização, grau de pureza, e, consequentemente, o custo. Em relação a oneração, muitas vezes isto pode ser um fator determinante, entretanto, não é via de regra, até porque não deve ser analisado de forma isolada, porque dependendo da aplicação, se torna um fator irrelevante. Segundo Jain, Adiga e Pai Verneker (1981) dentre tantas fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados como precursores metálicos na reação de combustão porque são facilmente solúveis em água e porque baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, isso se deve a baixa energia de ligação que possuem, garantindo uma excelente homogeneização da solução.

E exemplos de combustíveis são os inflamáveis, substâncias orgânicas, agentes desidratantes ou agentes redutores. A proporção entre os sais e o agente complexante é calculada de acordo com as valências dos elementos reagentes de forma a se obter uma razão molar oxidante/redutor igual a 1 (Sutka e Mezinskis, 2012). Além do mais, o balanço energético desta reação química que é exotérmica, origina produtos de composição química diferente dos reagentes de partida e saem da reação a uma temperatura consideravelmente ou relativamente elevada.

No que diz respeito aos chamados coeficientes estequiométricos ou numéricos que precedem os símbolos químicos na reação química, tem-se que o número de moléculas de cada reagente é usado em “mol” que é proporcional ao número de moléculas, o que pode proporcionar a composição molar e volumétrica da reação. Isto baseia-se na teoria de mistura de gases ideais (Tenny e Cooper, 2020). Ademais, numa síntese química realizada em ambiente não controlado, tem-se que o oxigênio presente na atmosfera ambiente úmida é responsável por provocar o processo de oxidação, de forma que, precedendo os balanços molares, é requerido antes definir a composição em mol (composição mássica) e volumétrica do ar ambiente normal aplicado em procedimentos de cálculos de combustão.

Desta forma, o sucesso desse processo pode ser conseguido mediante a utilização de um combustível adequado ou agente de complexação, como por exemplo, a ureia (Seyyed Ebrahimi et al., 2014; Dantas et al., 2016a), o ácido cítrico (Hankare et al., 2015), a glicina

(Leal et al., 2011), perclorato de sódio (NaClO_4) (Intaphong et al., 2019) e um oxidante, por exemplo, os nitratos (Dantas et al., 2015), onde ocorre entre eles a já mencionada reação redox. Daí, sob condições experimentais, espera-se que os teores de aminoácidos atuem como combustível, enquanto que os íons dos nitratos atuem como oxidantes durante toda a reação de combustão. O método de combustão é autossustentável após o início da reação e pode atingir elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por uma fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação de pós em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam num curto período de tempo (Costa, Kiminami e Morelli, 2009).

Dentro deste contexto químico, para encontrar os coeficientes estequiométricos, o princípio de conservação de massa deve ser aplicado a nível atômico, pois os reagentes apesar de serem transformados em produtos diferentes, tem que ser constituídos por todos os átomos presentes nos reagentes de partida, ou seja, cada lado da Equação 1, a qual expressa a reação química de combustão, deverá conter o mesmo número de átomos. A reação de combustão é uma reação química entre dois ou mais reagentes (combustível e comburentes) com grande liberação de energia na forma de calor para o ambiente (reação exotérmica). Para que ocorra a reação de combustão, é necessário obedecer ao ‘Triângulo do Fogo’, onde são necessários: (i) o combustível, que pode ser qualquer material oxidável que reaja com o oxigênio; (ii) o comburente, que pode ser o próprio oxigênio presente no ar atmosférico, ou qualquer outro material gasoso que contenha oxigênio; (iii) e a fonte de ignição, que é o agente que dispara o processo, dando início a queima, e fornecendo o calor inicial necessário para deflagrar o processo.



Para a ocorrência de uma combustão completa, a reação estequiométrica ($\Phi_e = 1$) das sínteses segue a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero ($\text{BO} = 0$) (Cooper & Kurowski, 1996), onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos chega a oxidar completamente o combustível presente na mistura (Hwang et al., 2005b). Com base nisto, tem-se a seguinte relação genérica descrita pela Equação 2:



onde C_1 , C_2 , P_1 e P_2 são os coeficientes estequiométricos da reação responsáveis pelo balanço molar dos componentes químicos.

De acordo com Jain, Adiga e Pai Verneker (1981) os gases gerados nas reações são N_2 , H_2O e CO_2 . O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência (-2), e o nitrogênio foi considerado neutro com valência igual a zero (0), uma vez que ele não reage com outros elementos, saindo na forma de gás nitrogênio (N_2).

3. TIPOS DE COMBUSTÍVEIS

De acordo com Ravichandran et al. (2018) a técnica de síntese por combustão é baseada no princípio de que uma reação exotérmica é iniciada sob aquecimento, que sofre

propagação autossustentada e que com base na natureza dos reagentes, essa rota pode ser classificada em: (1) combustão em estado sólido (SSC), (2) combustão em solução (SC) e (3) combustão em fase gasosa (GC). Em conformidade com Turns (2013) ocorre que, no processo de combustão as ligações químicas nas moléculas de um combustível e de um oxidante são rompidas, os átomos presentes são reorganizados na forma de produtos de combustão, novas ligações são feitas e como resultado, além dos produtos de combustão, existe a liberação de energia térmica. Portanto, de acordo com este autor, a combustão é a conversão de um combustível em energia, na forma de calor e luz.

Os combustíveis são substâncias que em contato com um agente oxidante, normalmente oxigênio, sofre uma reação química que libera energia térmica. Supõe-se a liberação da energia nele contida em forma de energia potencial a uma forma utilizável. Embora muitas substâncias possam apresentar esta característica, apenas algumas delas podem ser consideradas na prática como combustíveis com importância comercial e industrial.

Sendo assim, tem-se que o combustível é um dos parâmetros mais proeminentes da reação de combustão, isto porque desempenha um importante papel em relação ao controle de temperatura da reação e, portanto, na obtenção do produto final em uma única etapa. Ele atua como um impulsionador para aumentar a eficiência das sínteses por combustão. Além disso, para qualquer tipo de material pretendido por esta técnica de síntese, a utilização de um combustível é critério essencialmente requerido para a ocorrência da autoignição e seguida combustão.

Então, resumidamente, a queima ou a combustão é uma reação química na qual os constituintes do combustível presente se combinam com o oxigênio do ar, com a produção de calor, chama, luz e gases, e que para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição. Durante a queima do combustível, o calor liberado deve ser o suficiente para a formação dos produtos desejados. Entre os combustíveis mais usados pode-se destacar a ureia [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], glicina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), hidrazina maleica ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$), triazina tetraformol (TFTA) ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), carbohidrazina [$\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$], anilina ($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$), alanina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$), triazina tetraformol (TFTA) ($\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$), dihidrazida oxálica (ODH) ($\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$). O ajuste da quantidade de combustível mínimo necessário para o bom desenvolvimento da síntese deve considerar alguns fatores como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos, perdas de calor para o ambiente.

Dentre os diferentes tipos de combustíveis existem aqueles que são preferencialmente mais utilizados porque são reconhecidamente mais interessantes, por razões como, ser facilmente disponíveis, baratos, apresentar baixos pontos de fusão e liberarem um nível significativamente alto de calor durante a reação exotérmica, independentemente do tipo de aquecimento externo, muito embora, ressalta-se que é necessário garantir uma temperatura ideal para a queima completa proporcional a totalidade de combustível presente na reação, evitando assim uma grande quantidade de resíduos da combustão. Ademais, os combustíveis desempenham influência direta nas características físico-químicas dos produtos finais obtidos. Assim, a seleção do combustível ideal para a preparação por reação de combustão do produto desejado além de levar em consideração principalmente o custo, deve ser feita seguindo alguns critérios importantes, como a valência e o tamanho da cadeia orgânica (massa molecular), pois estes exercem influência direta na obtenção do produto final, e ainda deve ser considerado a sua facilidade de utilização e comercialização.

De acordo com os autores Seito et al. (2008) em relação ao mecanismo de ignição dos materiais combustíveis, ocorre que, quando da exposição a um determinado nível de energia

liberada por uma fonte de energia (seja calor ou radiação), sofre decomposição térmica por pirólise, e originam produtos gasosos, como gás e vapor, que somados ao oxigênio do ar, forma uma mistura inflamável ou explosiva. Essa mistura se inflama em decorrência da presença de uma fonte de energia ativante, como faísca, chama ou centelha. Ainda em conformidade com estes autores, caso o nível de energia incidente sobre o sólido seja suficiente para manter a razão da pirólise para formar a mistura inflamável, haverá a continuidade da combustão. A continuidade ocorre na maioria das vezes pelo calor da própria chama do material em combustão.

Os combustíveis comumente utilizados nas reações de combustão são compostos orgânicos que diferem de acordo com o grupo funcional presente em sua estrutura, exibindo um conjunto característico de propriedades físicas e químicas, que controlam a reatividade da reação como um todo, sendo que o poder de entalpia da reação de combustão tem como base a energia liberada pelas ligações químicas presentes na estrutura molecular de seus reagentes (comburentes e combustíveis) e produtos. Em particular, a ureia e a glicina enquanto combustíveis, são adequados por serem aminoácidos que podem atuar como agente complexante do íon metálico na mistura reacional em solução, e ainda servir como combustível para uso na síntese de óxidos metálicos nanocristalinos.

Na síntese por reação de combustão, dentre todos os combustíveis citados anteriormente, e entre todos os combustíveis testados em diferentes sistemas cerâmicos, a carboamida, mais conhecida como ureia, representada na Figura 2, pode ser considerada a mais utilizada, pois possui vantagens como baixa capacidade redutora (devido a sua valência total 6+), cadeia orgânica de menor tamanho, baixa energia para quebra das ligações, menor volume de gases produzidos, boa disponibilidade comercial, baixo custo, e o fato de gerar baixas temperaturas de combustão, mas suficiente para a formação das fases desejadas nos produtos finais (Segadães et al., 1998).



Figura 2. Estrutura molecular da ureia: (a) modelo 3D; (b) modelo molecular. **Fonte:** Autores, 2021.

Porém, muitas vezes, dependendo da aplicação desejada, a presença de fases segregadas favorece obter propriedades específicas. Sendo assim, cresce a necessidade de se explorar e avaliar o efeito de outros combustíveis nas sínteses de diversos sistemas cerâmicos. Logo, várias pesquisas se detêm no estudo sobre os tipos e características dos combustíveis (Zhang e Stangle, 1994; Anuradha et al., 2001; Costa et al., 2002; Hwang et al., 2005; Miranda, Carvajal e Baena, 2015). Alguns destes relatam que ureia propicia uma maior formação de gases, e consequentemente a obtenção de nanopátulas de alta cristalinidade. Em relação a glicina, tem-se que possui calor de combustão e temperatura de decomposição superior aos da ureia, isso pode favorecer uma queima incompleta que por sua vez gera uma grande quantidade de resíduos de combustão. Outras pesquisas se concentram no estudo sobre a influência dos combustíveis nas propriedades dos materiais sintetizados. Como exemplo destaca-se os estudos resumidos em seguida.

Leal et al. (2012) estudaram a influência dos combustíveis anilina, carbohidrazida e glicina nas características estruturais e morfológicas do ZnAl_2O_4 sintetizado por reação de

combustão, e observaram que a temperatura mais alta foi alcançada pela síntese utilizando anilina.

Silva et al. (2020) sintetizaram o espinélio FeAl_2O_4 por reação de combustão, em que a presença e a quantidade de ureia como fonte de combustão foram variadas para verificar sua influência na microestrutura e nas propriedades magnéticas do produto. Os autores concluíram que a amostra sintetizada com quantidade estequiométrica de ureia indica ser constituída pelo espinélio monofásico. Porém, as amostras sintetizadas com excesso e deficiência de ureia mostraram, além da produção do espinélio desejado, a formação de Fe_3O_4 , e as medidas magnéticas indicaram que amostras sintetizadas com ureia se comportam como material ferromagnético, enquanto amostras produzidas sem ureia exibem comportamento paramagnético.

Almeida et al. (2010) estudaram o efeito dos combustíveis na síntese do TiO_2 , e observaram que houve uma mudança na coloração da chama e um aumento na sua intensidade em consequência de temperaturas mais elevadas desenvolvidas durante a síntese, conforme eram testados diferentes combustíveis como o ácido cítrico monohidratado, a anilina, carbohidrazida, dihidrazida oxálica, glicina e ureia.

Leal et al. (2010) avaliaram a atividade catalítica de pós de NiAl_2O_4 , preparados por reação de combustão com diferentes proporções do combustível glicina, para a reforma a vapor do metano, e observaram que o aumento do teor de glicina causou uma diminuição do tamanho dos cristalitos e um aumento da área superficial desse aluminato, além de apresentar maiores conversões de metano em função do excesso de glicina, no entanto, também foi observada uma rápida desativação desses catalisadores devido à alta deposição de coque nas fases ativas da superfície.

Carvalho et al. (2018) prepararam MgAl_2O_4 por combustão assistida por micro-ondas para avaliar o efeito do excesso de ureia utilizado na síntese, e observaram que o grau de cristalinidade e a área superficial específica aumentaram de acordo com a quantidade do combustível utilizada na síntese, além disso a utilização de excesso de combustível foi vantajosa, uma vez que eliminou a necessidade da etapa de calcinação, a fim de estabilizar a fase de espinélio e melhorar a cristalinidade do sólido, também, o calor gerado no processo de combustão foi suficiente para desenvolver a formação de uma estrutura nanocristalina e produzir materiais de alta pureza, com uma economia de 99,4% em energia.

Vasei et al. (2018) sintetizaram pós de óxido de zinco (ZnO) pelo método de síntese de combustão em solução usando brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como combustível e investigaram os efeitos das razões combustível/oxidante ($\phi = 0,5; 0,75; 1,0$ e $1,5$) obtendo melhores resultados dos pós de ZnO a $\phi = 1,5$, que exibiram a maior fotodegradação ($\sim 69\%$) do azul de metileno sob irradiação por luz ultravioleta, devido à sua boa cristalinidade e menor tamanho de partícula.

4. INFLAMABILIDADE E PROCESSO DE PROPAGAÇÃO DE CHAMA

A síntese por combustão pode ocorrer nas fases sólida, líquida e gasosa e pode ser realizada de 2 (dois) modos diferentes. Primeiro é um modo de auto propagação. Nesse caso, o meio reativo é pré-aquecido localmente por uma fonte externa à temperatura de ignição, momento em que a reação é iniciada nessa camada. A camada reagida (quente) pré-aquece e inflama a próxima camada (fria) e, assim, a frente de combustão se propaga automaticamente ao longo da mistura reativa, resultando na formação do produto sólido desejado. O segundo é o modo de síntese da combustão de volume. Nesse caso, todo o meio reativo é aquecido

uniformemente por alguma fonte externa até a temperatura de ignição, e a reação começa em cada ponto do meio essencialmente uniforme, levando novamente à produção de valiosos materiais. A temperatura máxima de síntese é limitada pela termodinâmica dos sistemas considerados e está na faixa de 500 K a 4000 K. É importante que após a “ignição” não sejam necessárias fontes de calor externas. Portanto, a reação de combustão é um método de eficiência energética (Mukasyan e Manukyan, 2019), inclusive porque para muitas aplicações o produto final da reação de combustão não precisa sofrer processos de cominuição em moinhos, devido a eficiência dessa síntese em produzir nanopartículas de alta qualidade.

Historicamente, chamas têm sido usadas para a síntese de nanomateriais em escala industrial, como os óxidos de metais de transição. Esses processos de chama introduzem o material de origem na forma de aerossol por *spray* de chama ou pirólise. Estes métodos resultaram em agregados e pós de síntese compostos por partículas primárias esféricas do tipo cadeia. Mais recentemente, foi demonstrado que a manipulação de alguns parâmetros, como por exemplo, química e temperatura da chama, introdução de material de origem, entre outros, pode resultar na síntese de chama de nanomateriais com morfologia e dimensionalidade únicas (Merchan-Merchan et al., 2019).

A dinâmica da reação de combustão é tal que quando ela é realizada em atmosfera não controlada, o nitrogênio que atua normalmente como um gás inerte, não sofre oxidação, e em consequência disso atua no processo como um moderador que absorve uma parcela do calor liberado nesse tipo de reação. Isso propicia uma regulação da temperatura da chama de combustão, de forma que a temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação da fase intrínseca de cada material estudado. Segundo os autores Tang et al. (2012) em temperaturas de chama superiores a 1000 °C, ocorrem alterações mais pronunciadas nos materiais, e em alguns casos, essas modificações reduzem consideravelmente a área de superfície e os sítios ativos. Zhang e Stangle (1994) reportaram que além da temperatura de chama, o tempo da combustão também é um importante parâmetro que controla a transformação de fase durante o processo de síntese. Leal et al. (2011) acrescentaram que o controle da temperatura de chama e o tempo de combustão assume grande importância na reação de síntese, porque as características finais do produto, como estrutura cristalina, tamanho e distribuição de partícula, grau de aglomeração e área superficial dependem diretamente destes dois parâmetros. Estas e outras características alinham para aplicações como em diagnóstico médico, catalisadores, absorção de microondas, imagem por ressonância magnética, supercapacitores, tratamento de águas residuais, sensores de gás e células de combustível.

Com relação às cores da chama de combustão, deve-se ter como base o espectro de cores, em que a energia varia inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que, por exemplo, no intervalo de 0,4 e 0,7 μm , têm-se as cores entre o violeta e o vermelho, indicando que a cor violeta gera maior energia que a cor vermelha (Tipler e Mosca, 2009). No estudo de Dantas (2016) foi destacado que quando se relaciona a energia liberada em termos de calor, pode-se dizer que possivelmente uma chama vermelha é menos quente que uma chama violeta. Pelo espectro tem-se que a cor varia do vermelho para laranja, de laranja a amarelo, de amarelo a verde, de verde a azul, e por fim de azul para violeta. Assim, é possível afirmar que as tonalidades das cores emitidas nas chamas estão relacionadas com a energia recebida nas reações de combustão e também que conforme seja a propagação da energia em forma de calor na cinética das reações, elas podem variar de intensidade. Inclusive, foi também reportado que a cor da chama é mais dependente da característica química dos elementos utilizados.

Como exemplo ilustrativo das cores de chamas emitidas em função do elemento químico presente, cita-se o trabalho de Dantas et al. (2016), em que os autores sintetizaram

por reação de combustão a ferrita de Ni-Zn em sua forma pura e dopada com íons de Cu, e observaram a cor da chama amarela-alaranjada para a ferrita sem dopagem e a cor verde para a ferrita com Cu. E ainda o estudo de Leal (2013) que sintetizou por reação de combustão o aluminato ZnAl_2O_4 e observou uma chama na cor azul. Na Figura 3 estão ilustradas algumas cores de chamas capturadas durante a síntese de combustão de diferentes óxidos cerâmicos.



Figura 3. Ilustração de cores das chamas de combustão de acordo com o elemento químico componente na mistura reacional. **Fonte:** Acervo dos autores.

5. MECANISMOS DE AQUECIMENTO E TIPOS DE RECIPIENTES

As características das partículas ou das nanopartículas dos pós de óxidos cerâmicos preparados pela reação de combustão de misturas redutoras, vão depender do tipo e teor de combustível e ainda do tipo de precursor, assim como já foi relatado anteriormente, no entanto, outras variáveis devem ainda ser consideradas, como o tipo de recipiente, e também, a fonte de aquecimento externa, porque são parâmetros que determinam a temperatura e o tempo da chama de combustão gerada durante a síntese.

Primeiramente, em relação aos mecanismos de aquecimento para o processo de combustão, tem-se que exercem papel fundamental, pois a partir deles é que se inicia a reação exotérmica propriamente dita. Para iniciar a queima de um combustível é necessário que ele atinja uma temperatura definida, chamada de temperatura de ignição, e para tanto, se faz necessário utilizar uma fonte externa de aquecimento. Os aquecedores podem ser de formatos e potências diferenciadas, sendo que são formados por resistências elétricas específicas para

cada finalidade, seja para um simples processo de aquecimento até processos mais complexos, em que dependendo do tipo de produto final desejado, requer temperaturas mais elevadas de combustão. As resistências podem ser em espiral de base cerâmica e em formato cônico (Figura 4).



Figura 4. (a) Resistência em espiral com base cerâmica, (b) Resistência em formato cônico. **Fonte:** Acervo dos autores.

Mais especificamente, os aquecedores podem ser dos seguintes tipos:

- Fornos tipo mufla
- Fornos tipo micro-ondas
- Fornos elétricos
- Resistências elétricas
- Placas aquecedoras
- Mantas aquecedoras

Na Figura 5 estão ilustrados alguns dos possíveis aquecedores utilizados nas sínteses por reação e combustão.



Figura 5. Ilustração de alguns aquecedores para ignição das sínteses por reação de combustão. **Fonte:** Acervo dos autores.

Em relação aos recipientes para as sínteses por reação de combustão, tem-se que são também variáveis importantes, porque podem influenciar na dinâmica do processo, favorecendo ou não, por exemplo, um maior escape de gases gerados. Os recipientes podem ser de vários materiais, como os seguintes mencionados:

- Cadinhos de sílica vítrea
- Recipientes de borosilicato
- *Becker* tipo pirex
- Porcelana
- Platina
- Ligas de aço inoxidável

Na Figura 6 estão ilustrados alguns dos possíveis tipos de recipientes juntamente aos aquecedores utilizados nas sínteses por reação de combustão.



Figura 6. Ilustração de alguns tipos de recipientes e fontes de aquecimentos utilizados nas sínteses por reação de combustão. **Fonte:** Acervo dos autores.

6. NANOMATERIAIS PRODUZIDOS POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO E SUAS POSSÍVEIS APLICAÇÕES

Os materiais em escala nanométrica são adequados para uma ampla variedade de campos tecnológicos emergentes, como microeletrônica, catalisadores, biomateriais, absorvedores, cerâmica, revestimentos e armazenamento de energia. Nesse sentido, o desenvolvimento de novas rotas, como também a busca pelo aperfeiçoamento das técnicas já consolidadas para a fabricação desses materiais é uma área desafiadora para os engenheiros de materiais e outros profissionais que atuam com materiais no estado sólido.

Os nanomateriais são bem cotados devido às suas propriedades exclusivas inerentes. Foi demonstrado que, pela simples conversão de um material a granel em estruturas minúsculas, uma modificação notável de suas propriedades em relação ao seu volume pode ocorrer. Além disso, a alteração da composição elementar das estruturas de tamanho nano e micron (ou seja, 1D e 3D) de seu material a granel pode melhorar significativamente as propriedades do material, promovendo muitas aplicações inovadoras (Merchan-Merchan et al., 2019). Ademais, a distribuição de tamanho de partícula relativamente grande combinada com uma certa dificuldade na funcionalização da superfície, isso reduz significativamente as suas possibilidades de aplicações.

Conforme Yie (2016) a reação por combustão no modo de síntese auto propagável de alta temperatura tira proveito do mérito autossustentável de reações altamente exotérmicas e tem o potencial de economia de energia e tempo. Este autor também reportou que a técnica é reconhecida como uma alternativa atraente aos métodos convencionais de preparação de materiais avançados, incluindo carbonetos, boretos, nitretos, silicidas, intermetálicos, carbonitretos, compósitos, óxidos complexos, entre outros materiais. De acordo com os autores Mukasyan e Manukyan (2019) como a taxa de mudança de temperatura no estágio de autoignição é muito alta (103–106 K/s), isso define condições incomuns de desequilíbrio para

a fabricação do material e facilita a formação de nanomateriais cristalinos com morfologia única, incluindo 1 (uma) e 2 (duas) nanoestruturas tridimensionais. Segundo Bensebaa (2013) quando se compara a síntese de chama com outras técnicas de síntese, os processos de combustão exotérmica são mais eficientes em termos energéticos, pois podem suportar altas temperaturas do processo.

Destaca-se que, em relação aos nanomateriais que exibem magnetismo, além destes possuírem tamanho de partícula entre 1-100 nm, com uma alta área de superfície específica, o que favorece tanto a sua reatividade com átomos dos centros ativos, quanto a facilidade de sua manipulação sob a influência de um campo magnético externo, tem-se que, dependendo de sua composição química, estrutura cristalina e tamanho das partículas, estes nanomateriais magnéticos podem exibir comportamento ferromagnético, ferrimagnético, paramagnético, diamagnético ou superparamagnético.

Normalmente, no processamento industrial de estruturas espinélio, como as ferritas (que são materiais magnéticos) ou outros óxidos, é utilizado o método cerâmico convencional, que provém da mistura de óxidos metálicos (síntese estequiométrica) em altas temperaturas, por meio da moagem de alta energia (em moinhos de bolas) (Mirzaee et al., 2008). Esse método envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas (1000 a 1500 °C) entre óxidos ou carbonatos constituintes, onde para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Mesmo sendo simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar a introdução de impurezas (presença de fases não desejadas), pouca homogeneidade e alteração na estequiometria do produto final (Costa, 2002; Pessoa et al., 2008). As reações no estado sólido envolvem então a mistura de sais metálicos com agitação contínua, secagem e calcinação (Xie et al., 2022). Porém, muito embora o referido método não permita um controle químico de boa qualidade, ele é adequado para a produção em grandes quantidades de materiais, entretanto, cada vez mais vem perdendo espaço para os métodos químicos úmidos. Por outro lado, os métodos químicos via soluções úmidas podem produzir partículas finas (nano e submicro), com boa homogeneidade química e distribuição estreita de partículas, sob temperaturas relativamente baixas, porém, estes métodos também apresentam desvantagens como o uso de precursores orgânicos/inorgânicos e solventes muitas vezes onerosos e prejudiciais ao meio ambiente (Li et al., 2007).

Em escala de laboratório, vários métodos de síntese química são conhecidos para obtenção de ferritas puras, mistas, com ou sem dopantes, e também de inúmeras outras estruturas cerâmicas. Dentre os mais relevantes estão: método do precursor polimérico, também chamado como método Pechini (Cahino et al., 2019; Gerasimov, Isupova e Tsybulya, 2015), precipitação (Zhou et al. 2022); co-precipitação (Vinosha et al. 2022; Xavier et al. 2022; Azab, Helmy e Albaaj, 2015), hidrotermal (Chien et al. 2022; Praveena et al., 2011), reação de combustão (Bessy et al., 2022; Leal et al., 2020; Dantas et al., 2021; Dantas e Costa, 2019; Costa, Kiminami e Morelli, 2009), sol-gel autocombustão (Zakir et al. 2021; Bhandare et al., 2017), sol-gel (Chien et al. 2022; Hong et al., 2015; Yan et al., 2015), sonoquímico (Slimani et al., 2020), solvothermal (Sohrabnezhad e Moghadamy, 2022) e o método convencional da mistura de óxidos cerâmicos, ou seja, reação no estado sólido (Bracamonte et al., 2022; Gao, Zhang e Guo, 2015; Amor et al., 2019).

Em todos estes métodos utilizados para sintetizar as variadas estruturas cerâmicas, o objetivo central é o desenvolvimento de novos materiais e/ou a otimização das características, como ainda a soma de propriedades entre os materiais já existentes, visando primordialmente à investigação das propriedades elétricas, magnéticas e de superfície dos materiais como apenas sintetizados e após tratamento térmico. No entanto, a análise e avaliação das propriedades mencionadas destes materiais como sintetizados (sem posterior tratamento

térmico) não são encontradas facilmente em publicações, pois ainda não são expressivos os estudos neste âmbito, sendo que os trabalhos difundidos dizem respeito a resultados apenas preliminares das sínteses destes materiais cerâmicos em pequenas escalas.

Em comparação com as técnicas de síntese, o processo de reação por combustão para produção de materiais cerâmicos apresenta diversas vantagens, que incluem a simplicidade de execução e não requerer equipamentos e ferramental sofisticados, a utilização de precursores baratos, a facilidade em obter um produto final em escala nanométrica de boas propriedades em poucos segundos ou minutos (tempo que depende da quantidade de reagentes utilizados), rendimento de acordo com as formulações. Outra vantagem da técnica de combustão é o seu potencial capacidade de incorporação estequiométrica ou não, de combustíveis e/ou de princípios ativos, como metais dopantes, produzindo nanopartículas com propriedades melhoradas.

Vários estudos reportam a síntese de nanoestruturas cerâmicas tipo ferritas por reação de combustão com excelentes propriedades (Dantas et al., 2012; Dantas et al., 2013; Santos et al., 2014; Dantas et al., 2017; Diniz et al., 2017; Leal et al., 2018; Dantas e Costa 2019; Nascimento et al., 2019; Pontes, Leal e Costa, 2020; Mapossa, Dantas e Costa, 2020; Leal et al., 2020; Dantas et al., 2020; Mapossa et al., 2020; Farias et al., 2020; Dantas et al., 2021; Bessy et al., 2022). Além das ferritas, outros tipos de materiais cerâmicos são também produzidos com sucesso por meio da técnica de reação de combustão, como titânia (Almeida, 2010), aluminatos (Leal et al., 2011; Feitosa et al 2012; Leal, 2013; Dantas et al., 2019; Simões et al. 2020), zircônia (Silva et al., 2013 e 2014), óxido (Vieira et al., 2016); alumina (Freitas, 2019), magnetita (Leal et al., 2016); hidroxiapatita (Leite et al., 2018). As aplicações visadas pelos autores citados para esses nanomateriais são em diferentes áreas de atuação, como membranas cerâmicas, reforma de metano, catálise para biocombustíveis, fotocatálise, biosensores, biomateriais.

7. REAÇÃO DE COMBUSTÃO EM PLATAFORMA PILOTO DE PRODUÇÃO

Até aqui, pretendeu-se assegurar a eficiência do método químico da reação de combustão, bem como salientar que é uma rota energeticamente econômica para a síntese de materiais cerâmicos avançados e nanoestruturados, porque ao término da chama de ignição não são requeridas fontes de calor externas, exceto seja o tratamento térmico requisito necessário para específicas aplicações. Outrossim, que não são requeridas, para muitas aplicações, aprimorar o produto final com etapas posteriores de mecanossíntese, ou seja, não proceder com processos mecânico-químicos. E também, que se pode proceder com a alteração da cinética da reação de síntese por combustão e assim ser possível alterar a temperatura e o tempo do processo por meio da variação de fatores essenciais como a quantidade de combustível e o tipo escolhido, os precursores mais oxidáveis utilizados, a fonte de aquecimento externo e o tipo de recipiente adotado.

Isto tudo retrata a solidez da técnica de síntese por reação de combustão ao longo dos anos, contudo, diante da realidade contemporânea das necessidades pós-modernas a nível global, isto não exige os constantes esforços realizados na busca por meios que otimizem esta técnica, como por exemplo o aumento de sua eficiência mediante o melhoramento e/ou integração de tecnologias. Em face disso, é valioso ainda acrescentar os avanços conquistados por meio da produção patenteada por Costa e Kiminani (2012) em plataforma piloto de produção praticada no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC), coordenado pela Prof^a Dr^a Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa, e onde a equipe possui alta

competência na síntese e caracterização de materiais estratégicos para fins tecnológicos. A patente (nº BR 002181-3) foi criada em parceria com a Universidade Federal de São Carlos (UFSCar/SP). A síntese de combustão em escala piloto de até 200 g/batelada revela a grande tendência, desenvolvimento e avanços progressivos que consolidam ainda mais esta técnica (Dantas e Costa, 2019; Dantas et al., 2020; Dantas et al., 2021).

O LabSMaC foi criado no ano de 2002 para atuar no desenvolvimento de materiais cerâmicos via síntese química, tendo como finalidade obter materiais com propriedades promissoras para diferentes aplicações tecnológicas, de forma que ao passar dos anos estabeleceu profunda competência no desenvolvimento de metodologias e de preparação de materiais com aplicação em processamentos industriais, sempre levando em conta a síntese de produtos de baixo custo e de melhor desempenho. Na área de nanotecnologia o LabSMaC firmou parcerias com instituições e empresas de diferentes setores da economia, como o Instituto de Pesquisa da Marinha (IPqM), o Centro de Pesquisa e Desenvolvimento em Telecomunicações (CPqD), a indústria Carbonila S/A, Ford Motor Company Brasil Ltda., a Empresa Oxiteno e a Rhodia Poliamida e Especialidades Ltda.

O LabSMaC dispõe de uma excelente infraestrutura de equipamentos que apoia as atividades de ensino, pesquisa e extensão na área de Ciência e Engenharia de Materiais e outros cursos da UFCG, dando suporte à formação de profissionais com forte fundamentação prática e que atendem as demandas do mercado de trabalho. Nesse laboratório são produzidos vários tipos de nanomateriais, o que abre uma gama de atuação em importantes âmbitos, seja biocombustíveis, absorvedores de radiação eletromagnética (que são materiais para fins militares), biosensores, biomateriais, carreadores de fármacos, entre outros.

Dentre as especialidades do laboratório estão o desenvolvimento e aplicações de pós e dispositivos magnéticos moles; desenvolvimento, caracterização e aplicações de pós-luminescentes e magnéticos como marcadores para aplicações biológicas; síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para biocombustíveis e outros processos ambientais; desenvolvimento e caracterização de membranas cerâmicas para separação de água/óleo e fotocatalise; desenvolvimento de biomateriais para aplicações odontológica e médica; desenvolvimento de nanocompósitos poliméricos multifuncionais e de materiais nanoestruturados magnéticos. E, dentre as áreas de atuação, estão a indústria de processamento em geral, de dispositivos magnéticos e absorvedores de radiação eletromagnética, da catálise heterogênea, indústria petroquímica, de biodiesel, de eletroeletrônicos, do ramo da saúde, de biomateriais, indústria de processos de separação, indústria de nanocompósitos e de pigmentos cerâmicos.

Em relação a produção em plataforma piloto, que é um forte diferencial praticado no LabSMaC, a Planta Piloto do laboratório é fruto de uma parceria entre a UFCG e a Fundação Pátria, a qual está em vigor desde o ano de 2013. O nanomaterial produzido com maquinário próprio vem sendo aprovado e requisitado por alcançar um bom desempenho como material estratégico, e em vista disto podendo ser aplicado como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), seja no setor civil, como nas áreas de telecomunicações, no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio- transmissão; na área médica, como por exemplo em revestimentos de marca-passos; na área eletrônica, no revestimento de câmeras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais; na área de eletrodomésticos em geral, na blindagem eletromagnética e no controle de interferências, entre outras aplicações. E no setor militar, tendo seu destaque na aplicação como materiais absorvedores de radar (RAM – *Radar Absorbing Material*) ou estruturas absorvedoras de radar (*Radar Absorbing Structures*), atuando como revestimentos de superfícies externas e internas de aeronaves, veículos e embarcações militares, visando a “invisibilidade” ao radar, através da “blindagem” ou redução à refletividade da energia da onda eletromagnética

incidente. As ferritas ou “centro absorvedores” produzidos na síntese por reação de combustão, devido a sua boa atenuação de radiação eletromagnética, podem atuar como MARE, com qualidade semelhante aos que já são produzidos e comercializados internacionalmente para esses fins.

Na Figura 7 está um exemplo com fotos ilustrativas capturadas de uma síntese por reação de combustão realizada na Planta Piloto do LabSMaC.

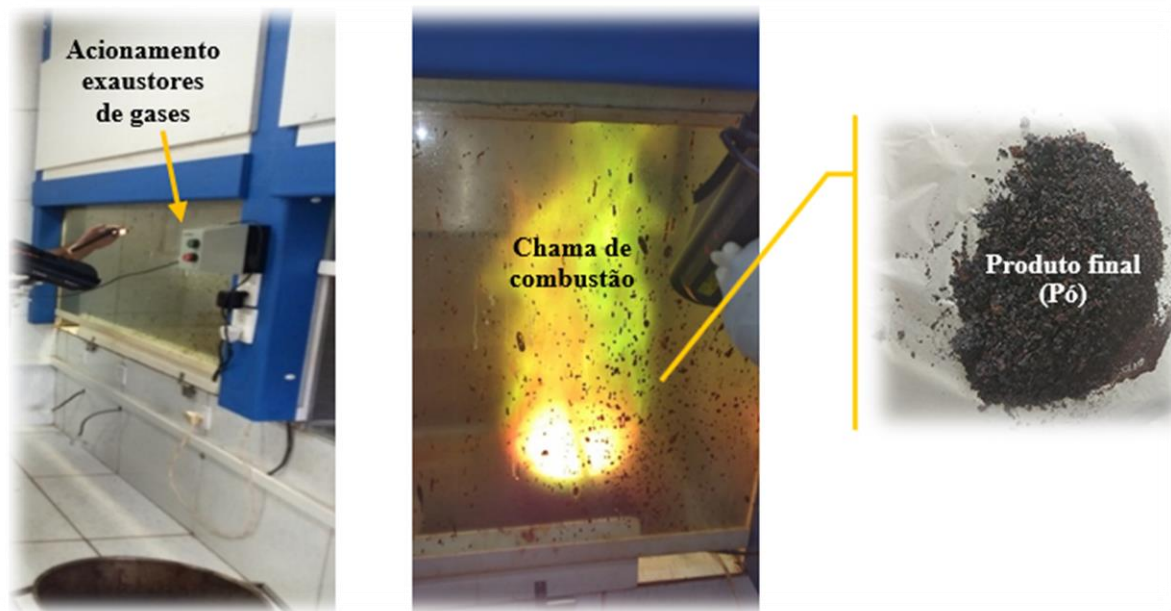


Figura 7. Exemplo ilustrativo de uma síntese praticada na Planta Piloto por Reação de Combustão. **Fonte:** Acervo dos autores.

A Planta Piloto trata-se de uma estrutura composta por reatores com alto poder de produção, podendo chegar a produzir até 60 kg de material em 1 (um) mês, se utilizado dentro das condições máximas de operação. Antes da produção em escala piloto, cada processo de síntese gerava cerca de 2 a 5 gramas de material. Atualmente, a cada batelada, é possível gerar 20 (vinte) vezes mais, de forma que aumentou a produção e a qualidade. Mais especificamente, a Planta Piloto é uma estrutura metálica revestida por tijolos refratários e constituída de dispositivos projetados para síntese em escala piloto por reação de combustão. O sistema patenteado é formado por capelas conjuntas a 9 (nove) reatores cônicos de aço inoxidável com aquecedores internos e associado a exaustores de gases (Figura 8).



Figura 8. (a) Visão geral da Planta Piloto de produção por Reação de Combustão; (b) Reatores de aço inox.
Fonte: Acervo dos autores.

A produção de materiais cerâmicos nanométricos por reação de combustão, como por exemplo a ferrita tipo espinélio inverso $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, pode ocorrer em várias bateladas diferenciadas, como pequena escala de laboratório, escala de bancada e escala piloto de produção, sendo que a quantidade de produto reacional altera as condições da cinética da reação gerando temperaturas de combustão distintas, o que modifica a morfologia do produto, especialmente quando se detém a sua área de superfície (Costa e Kiminami, 2012; Dantas e Costa, 2019).

Em torno disto, como a área de superfície, bem como o conhecimento com entedimento de tantas propriedades são extremamente importantes no direcionamento de inúmeras aplicações, como na área de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), biomateriais, semicondutores, espintrônica, também em vários campos na área da catálise heterogênea, como fotocatalise, deslocamento de vapor d'água (WGS, *Water-Gas Shift Reaction*), oxidação preferencial de monóxido de carbono (PROX, *Preferential Oxidation*) e oxidação seletiva de CO_2 , entre tantas outras áreas, a ferrita mista $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ que já é produzida industrialmente por métodos mais onerosos, foi objeto de profunda investigação por Dantas (2016) em relação a sua reprodutibilidade por reação de combustão em escala piloto, em bateladas de 10, 100 e acima de 200 gramas (Figura 9), afim de avaliar e validar uma possível produção a nível industrial a partir deste método para uso na produção de biocombustíveis como um nanocatalisador magnético ativo e de longo ciclo de vida. No estudo, a autora relatou que as propriedades dos pós resultantes, como a estrutura cristalina, a estrutura amorfa, o tamanho do cristalito, pureza, área de superfície específica e a aglomeração de partículas, dependem fortemente dos parâmetros de processamento adotados, tendo sido a diferenciada metodologia de escalabilidade uma contundente confirmação da excelente reprodutibilidade praticada para se obter a nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Os reatores patenteados utilizados são formados por recipientes de liga metálica inoxidável, com resistências cônicas acopladas, possuem capacidades para 2, 15 e 35 litros, além de peculiar eficácia para produção em bateladas piloto (Costa e Kiminami, 2012), e no referido estudo de Dantas (2016) foi possível observar que o perfil das curvas de tempo *versus* temperatura das reações foi semelhante para cada recipiente individualmente. Em todos os recipientes utilizados, as sínteses exibiram um comportamento típico das reações de combustão, de inicialmente apresentar oscilações de temperaturas até atingir a ignição, e, a partir de então, um evento brusco de elevação de temperatura até o alcance máximo da combustão. Isto evidencia que, apesar dos recipientes possuírem capacidade de produção diferenciada, e em vista disto ser necessário quantidades diferentes no total de reagentes (em

escala crescente), as temperaturas alcançadas durante as sínteses foram próximas, indicando a eficácia da reprodutibilidade das reações por combustão em bateladas de produto, desde pequena a grande escala das nanopartículas de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Assim, o *case* supracitado apoia pioneiramente o sucesso da produção de pós cerâmicos avançados em plataforma piloto.



Figura 9. Reatores para síntese por reação de combustão em escala piloto de 10, 100 e acima de 200 gramas por batelada. **Fonte:** Adaptada de Dantas (2016).

Ademais, o estudo foi consolidado sem vias de dúvidas por diversas técnicas de caracterização, as quais atestaram as propriedades e a qualidade dos produtos finais desejados. Os produtos obtidos foram testados com sucesso como nanocatalisadores magnéticos nas reações de transesterificação e esterificação de diversas oleaginosas e resíduos graxos de baixo valor agregado para produção de biodiesel (Dantas et al., 2020; 2021), e, ainda, mostraram-se promissores para, a partir disto, obter-se bioquerosene de aviação e até outros combustíveis “verdes” pela desoxigenação catalítica (Dantas et al., 2019). Além disso, levando em conta as boas especificações dos produtos obtidos, estes podem ser testados para outras potenciais aplicações.

Outros estudos da reprodutibilidade de produtos diferentes e para outras importantes aplicações são desenvolvidos por reação de combustão na Planta Piloto, por exemplo, Leal et al. (2020) sintetizaram a ferrita $\text{Ni}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5-x}\text{Cu}_{2x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0; 0,1$ e $0,15$) com o diferencial de produção em escala piloto pelo método de reação de combustão e investigaram para fins de aplicação como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE). Foram observadas temperaturas de combustão variando de 682 a 738 °C. Todas as ferritas foram sinterizadas a 1200°C por 1h. Um estudo compreensivo da influência da substituição com

Cu^{2+} , de forma parcial e proporcional aos íons de Ni^{2+} e Zn^{2+} , forma de dopagem pouca relatada na literatura, bem como do processo de sinterização sobre as propriedades estrutural, textural, morfológica, magnética e eletromagnética das ferritas NiZnCu foi realizado. Os autores observaram que o melhor resultado de absorção eletromagnética na banda X foi apresentado pela ferrita sinterizada com 0,3 mol de Cu, alcançando atenuação de 99,8% na região de 11,5 GHz, confirmando, portanto, a eficiência da síntese por combustão em escala piloto na obtenção de uma ferrita com grande potencial para aplicação MARE.

Nascimento e Leal (2018) estudaram a síntese da hexaferrita $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ por reação de combustão variando o tipo de recipiente de aço inox utilizado durante a reação visando futuras aplicações como MARE. Neste trabalho partiu-se de uma síntese em escala de laboratório de 2 a 5 g, até escala piloto de 10 e 200 g/batelada e os resultados foram semelhantemente viáveis. Farias et al. (2020) sintetizaram com sucesso em escala piloto a ferrita NiZn investigando a influência do ZnO na atividade catalítica.

A plataforma piloto é adequada para uma boa condução de calor, e dependendo dos precursores utilizados nas sínteses, as temperaturas das reações explosivas de combustão podem ultrapassar os 1000 °C, cujas chamas ultrapassam 1 (um) metro de altura, o que favorece a boa cristalização das fases desejadas do produto final, sendo possível a sua caracterização por diversas técnicas que tornam conhecidas as propriedades dos materiais, e que direcionam a possível aplicação ideal (Figura 10).



Figura 10. Imagem ilustrativa de uma síntese exibindo uma grande quantidade de chamas que ultrapassaram 1 metro de altura, originando produto passível de várias caracterizações e aplicações. **Fonte:** Acervo dos autores, 2019.

Assim, as generalidades reportadas neste Capítulo foram abordadas de forma peculiar, levando em consideração a vasta experiência dos autores na prática da técnica da reação de combustão, que motivados pela literatura especializada e também por estudos de casos realizados nesse conceituado laboratório da UFCG, relataram juntamente com os demais

autores os capítulos que compõem este Livro, sendo os próximos focados em exemplificar os diferentes pós obtidos pelo método em questão, para distintas e importantes aplicações.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste Capítulo procedeu-se com uma breve, porém instrutiva abordagem, sobre a reação de combustão e sua *scale-up*. Mostrou-se que a partir desta tão importante técnica é possível obter produtos finais de alta pureza e com mérito magnético equivalente aos materiais fabricados para uso comercial, e também outros óxidos que possuem excelentes funcionalidades, como uma elevada área de superfície, estrutura cristalina e até exclusivas propriedades, com aptidão para várias aplicações práticas. Dentre as principais vantagens potenciais desse eficiente método químico destacou-se o baixo custo e simplicidade de processamento, eficiência energética e alta taxa de produção em poucos minutos de reação. Também que, apesar da grande quantidade de gases liberados durante a síntese, esses podem ser tratados antes de serem jogados ao meio ambiente, e assim, contribuindo com baixos impactos ambientais e financeiros. Em relação a síntese da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, a qual foi reportada como um exemplo ilustrativo dos possíveis nanomateriais cerâmicos que podem ser preparados por reação de combustão, fica evidente que apesar de outros estudos também relatarem a síntese dessa ferrita usando a mesma técnica, neste capítulo foi incluído os procedimentos inovadores como o uso de um único combustível (abundante e barato), e sobretudo, com o diferencial da produção em escala piloto de até 200 g/batelada, validando a *scale-up*, além do uso de equipamentos acessíveis e aquecendo a solução em recipientes já acoplados, fazendo da síntese dessa material um processo mais simples e barato. A expectativa é então contribuir oferecendo uma rota prática para projetar os óxidos cerâmicos de alto desempenho em direção a uma produção em larga escala industrial.

REFERÊNCIAS

Almeida, E.P. Avaliação do efeito de diferentes combustíveis na reação de combustão para preparação de titânia visando o desenvolvimento de membranas cerâmicas assimétricas. 2010. 143f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Centro de Ciências e Tecnologia, UFCG, Paraíba, Brasil, 2010.

Almeida, E.P.; Coutinho, J.P.; Freitas, N.L.; Kiminami, R.H.G.A.; Lira, H.L.; Costa, A.C.F.M. Nanopowders of TiO_2 obtained by combustion reaction: Effect of fuels. *NSTI – Nanotech*, v. 1, p. 566-569, 2010.

Amora, S.B.; Benali, A.; Bejara, M.; Dhahri, E.; Khirouni, K.; Valente, M.A.; Graça, M. P.F.; Al-Turjman, F.; Rodriguez, J.; Radwan, A. Modulation of magnetism and study of impedance and alternating current conductivity of $\text{Zn}_{0,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite. *Journal of Molecular Structure*, v. 1184, p. 298-304, 2019.

Anuradha, T.V.; Ranganathan, S.; Mimani, T.; Patil, K. C. Combustion synthesis of nanostructured barium titanate. *Scripta Materialia*, v. 44, p. 2237-2241, 2001.

Azab, A.A.; Helmy, N.; Albaaj, S. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ orthoferrite prepared by co-precipitation method. *Materials Research Bulletin*, v. 66, p. 249-253, 2015.

Bensebaa, F. Dry Production Methods. In: *Interface Science and Technology*, v. 19, Chapter 3, p. 147-184, 2013.

Bessy, T.C.; Bindhu, M.R.; Johnson, J.; Chen, S-M.; Chen, T-W.; Almaary, K.S. UV light assisted photocatalytic degradation of textile waste water by $Mg_{0.8-x}Zn_xFe_2O_4$ synthesized by combustion method and in-vitro antimicrobial activities. *Environmental Research*, v. 204, Part A, 111917, 2022.

Bhandare, S.V.; Kumar, R.; Anupama, A.V., Choudhary, H.K.; Jali, V.M.; Sahoo, B. Annealing temperature dependent structural and magnetic properties of $MnFe_2O_4$ nanoparticles grown by sol-gel auto-combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 433, p. 29-34, 2017.

Bracamonte, M.V.; Venosta, L.F.; Fano, W.G.; Jacobo, S.E.; Bercoff, P.G. Graphite/nickel nanoparticle composites prepared by soft chemical methods. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 160, 110349, 2022.

Carvalho, L.S.; Melo, V.R.M.; Sobrinho, E.V.; Ruiz, D.; Melo, D.M.A. Effect of urea excess on the properties of the $MgAl_2O_4$ obtained by microwave-assisted combustion. *Materials Research*, v. 21, n. 1, 2018.

Cahino, A.M.; Loureiro, R.G.; Dantas, J. Madeira, V.S.; Fernandes, P.C.R. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. *Ceramics International*, v. 45, Issue 11, p. 13628-13636, 2019.

Chavarriaga, E.; Lopera, A.; Bergmann, C.; Alarcón, J. Effect of the substitution of Co^{2+} by Mg^{2+} on the color of the $CoCr_2O_4$ ceramic pigment synthesized by solution combustion. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2019. In Press. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2019.11.001>

Cooper, P.W.; Kurowski, S.R. *Technology of Explosives*, Wiley, New York, NY, p. 5-7, 1996.

Costa, A.C.F.M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. 221f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Paulo, Brasil, 2002.

Costa, A.C.F.M.; Kiminami, R.H.G.A.; Morelli, M.R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)*. 1st. ed., Ed. American Scientific Publishers, p. 375-392, 2009.

Costa, A.C.F.M.; Tortella, E.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A. Combustion Synthesis: Effect of Urea on the Reaction and Characterization of Ni-Zn Ferrite Powders. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, v. 9, n. 6, p. 347-352, 2002.

Costa, A.C.F.M.; Kiminami, R.H.G.A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista de Propriedade Industrial - RPI*, nº BR 002181-3, 2012.

Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ na produção de biodiesel. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2016.

Dantas, J. e Costa, A.C.F.M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: Andrade, D.E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte/MG: Poisson, Cap. 23, p. 156-185, 2019.

Dantas, J.; Leal, E.; Araújo, N.O.; Pereira, K.R.O.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Síntese de ferrita do tipo $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. In: Andrade, D.E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte/MG: Poisson, Cap. 25, p. 202-218, 2019a.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Silva, F.N.; Pereira, K.R.O.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M. Evaluation of the processing conditions in the transesterification for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Materials Science Forum*, v. 820, p. 113-118, 2015.

Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 3026-3042, 2020.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Cornejo, D.R.; Costa, A.C.F.M. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel (Guildford)*, v.191, p. 463-471, 2017.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M. Síntese caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metélica e etélica para biodiesel. *Revista Matéria - Rio de Janeiro*, v. 21, p. 1080-1093, 2016.

Dantas, J.; Morais, J.R.F.; Vieira, G.J.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M.; Freitas, N.L. Estudo da Síntese de Bioquerosene a partir de Ésteres de Óleos e Gorduras Residuais: Esterificação via Metanólise com Nanocatalisador de MO suportado em Al_2O_3 . In: *I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (RBQAV)*, Natal/RN, p. 01-041, 2019b.

Dantas, J.; Santos, J.R.D.; Cunha, R.B.L.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

Dantas, J.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M.; Freitas, N.L. Síntese, caracterização dos espinélio NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFCEG)*, v. 7.3, p. 174-179, 2012.

Diniz, V.C.S.; Silveira Jr., J.E.R.; Cornejo, D.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Influência do teor de Zn^{2+} nas características morfológicas e magnéticas de ferritas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizados em grande escala por reação de combustão. *Cerâmica*, v. 63, p. 210-215, 2017.

Farias, A.F.F.; Araújo, D.T.; Silva, A.L.; Leal, E.; Pacheco, J.G.A.; Silva, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Evaluation of the catalytic effect of ZnO as a secondary phase in the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, Issue 6, p. 5788-5799, 2020.

Feitosa, A.F.; Leal, E.; Barbosa, D.C.; Meneghetti, S.M.P.; Kiminami, R. H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Characterization and efficiency of ZnAl_2O_4 spinel synthesized by combustion reaction on the esterification and transesterification of soybean oil. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1919-1924, 2012.

Freitas, N.L.; Dantas, J.; Costa, A.C.F.M.; Costa, T.K.O.; Ferreira, A.C.F.; Morais, J.R.F. Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida. In: *Engenharia no Século XXI*, v. 7, 1ª ed., Belo Horizonte/MG: Poisson, Cap. 14, p. 120-128, 2019. ISBN: 9788570421616.

Gao, J.; Zhang, M.; Guo, M. Direct fabrication and characterization of metal-doped magnesium ferrites from treated laterite ores by the solid-state reaction method. *Ceramics International*, v. 41, n. 6, p. 8155-8162, 2015.

Gerasimov, E.Y.; Isupova, L.A.; Tsybulya, S.V. Microstructural features of the $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ solid solutions prepared via Pechini route. *Materials Research Bulletin*, v. 70, p. 291-295, 2015.

Gilani, Z.A.; Shifa, M.S.; Asghar, H.M.N.; Ul, H.K.; Khan, M.A.; Anjum, M.N.; Usmani, M.N.; Ali, R.; Warsi, M.F. New $\text{LiCo}_{0.5}\text{Pr}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ nanoferrites: Prepared via low cost technique for high-density storage application. *Ceramics International*, v. 44, p. 1881-1885, 2018.

Guo, X.; Mao, D.; Wang, S.; Wu, G.; Lu, G. Combustion synthesis of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts for the hydrogenation of carbon dioxide to methanol. *Catalysis Communications*, v. 10, n. 13, p. 1661-1664, 2009.

Hankare, P.P.; Tapase, A.S.; Pandav, R.S.; Garadkar, K.M.; Mulla, I.S. Improving magnetic and structural properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{FeCrO}_4$ by substituting copper synthesized by citrate gel autocombustion route. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 31, p. 439-445, 2015.

Hlavacek, V. Combustion synthesis: A historical perspective. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 70, n. 2, p. 240-243, 1991.

Hong, Y.; Ren, A.; Jiang, Y.; He, J.; Xiao, L.; Shi, W. Sol-gel synthesis of visiblelight-driven $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ photocatalysts for degradation of tetracycline. *Ceramics International*, v. 41, n. 1, p. 1477-1486, 2015.

Hwang, C.C.; Tsai, J.S.; Huang, T.H.; Peng, C.H.; Chen, S.Y. Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder – influence of oxygen balance vale. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 382-389, 2005.

Intaphong, P.; Klaochotsatain, N.R.; Somraksa, W.; Musigawon, S.; Kongthong, N.; Kaemkit, R.; Samadoloh, S.; Chanadee, T. Combustion synthesis of nickel ferrite powders: Effect of NaClO_4 content on their characteristics and magnetic properties. *Current Applied Physics*, v. 19, n. 4, p. 548-555, 2019.

Islimani, Y.; Unal, B.; Almessiere, M.A.; Korkmaz, A.D.; Shirsath, S.; Yasin, G.; Trukhanov, A. Baykal, A. Investigation of structural and physical properties of Eu^{3+} ions substituted $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles prepared via sonochemical approach. *Results in Physics*, v. 17, p. 103061, 2020.

Jain, S.R.; Adiga, K.C.; Pai Verneker, V.A. New approach to thermochemical calculations of condensed fuel – oxidier mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

Leal, E. Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do ZnAl_2O_4 e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação, 2013. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2013.

Leal, E.; Andrade, H.M.C.; Costa, A.C.F.M. Influence of the urea content in the combustion synthesis for preparation of NiAl_2O_4 support catalytic to steam reforming of methane. In: *Eighth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH)*, Florianópolis/SC, Brazil, p. 1753-1758, 2011.

Leal, E.; Araujo, P.M.A.G.; Bicalho, S.M.C.M.; Cornejo, D.R.; Costa, A.C.F.M. Obtenção e avaliação do híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /Quitosana visando sua aplicação como biosensor. In: *60º Congresso Brasileiro de Cerâmica (CBC)*, Águas de Lindóia/SP, 2016.

Leal, E.; Basílio, S.T.; Dantas, J.; Richa, P.; Lima, R.C.; Kiminami, R.H. G.A.; Costa, A.C.F.M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

Leal, E.; Dantas, B.B.; Neiva, L.S.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Synthesis of ZnAl_2O_4 catalytic support by combustion reaction using different fuels. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1260-1265, 2012. ISSN: 1662-9752.

Leal, E.; Neiva, L.S.; Sousa, J.-P.L. M.L.; Argolo, F.; Andrade, H.M.C.; Costa, A.C.F.M.; Gama, L. Evaluation of glycine excess over NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction for steam methane reforming. *Materials Science Forum*, v. 660–661, p. 916-921, 2010. ISSN: 1662-9752.

Leal, E.; Dantas, J.; Santos, P.T.A.; Bicalho, S.M.C.M.; Kiminami, R.H.G.A.; Silva, M.R.; Costa, A.C.F.M. Effect of the surface treatment on the structural, morphological, magnetic and biological properties of MFe_2O_4 iron spinels ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ and Fe). *Applied Surface Science*, v. 455, p. 635-645, 2018.

Leite, R.B.; Araújo, P.M.A.G.; Batista, H.A.; Santos, P.T.A.; Bezerra, D.C.; Costa, A.C.F.M. Avaliação da Temperatura de Aquecimento Externo na Síntese por Reação de Combustão para Obtenção da Hidroxiapatita. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 13, n. 2, p. 119-126, 2018, ISSN 1809-8797.

Li, Z.; Zhang, S.; Lee, W.E. Molten salt synthesis of zinc aluminate powder. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 27, p. 3407-3412, 2007.

Lopera, A.A.; Chavarriaga, E.A.; Zuluaga, B.; Marin, S.; Giraldo, G. O.; Estupiñan, H.A.; Zapata, V.; Garcia, C.P. Effect of salt concentration on the electrical and morphological

properties of calcium phosphates obtained via microwave-induced combustion synthesis. *Advanced Powder Technology*, v. 28, p. 2787-2795, 2017.

Lopera, A.A.; Chavarriaga, E.A.; Estupiñan, H.A.; Valencia, I.C.; Paucar, C.; Garcia, C.P. Synthesis and spectroscopic characterization of nanoparticles of TiO₂ doped with Pt produced via the self-combustion route. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 20, p. 205501, 2016.

Mapossa, A.B.; Dantas, J.; Costa, A.C.F.M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.

Mapossa, A.B.; Dantas, J.; Silva, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M.; Daramola, M.O. Catalytic performance of NiFe₂O₄ and Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄ magnetic nanoparticles during biodiesel production. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 4462-4476, 2020.

Merchan-Merchan, W.; Jimenez, W.C.; Coria, O.R.; Wallis, C. Flame Synthesis of Nanostructured Transition Metal Oxides: Trends, Developments, and Recent Advances. In: *Nanomaterials Synthesis: Design, Fabrication and Applications Micro and Nano Technologies*, Chapter 7, p. 201-263, 2019.

Merzhanov, A.G. *40 years of shs a lucky star of a scientific discovery a presentation with elements of a scientific lecture*. [s.l.] Bentham Science Publishers, 2012.

Merzhanov, A.G. Self-propagating high-temperature synthesis: Twenty years of research and findings. In: *Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials*. Ed. Munir, Z. e Holt, J. B., New York, EUA: VCH, p. 1-53, 1990.

Merzhanov, A.G.; Borovinskaya, I.P. Self-spreading high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds. *Doklady Chemistry*, v. 4, n. 11, p. 429-431, 1972.

Merzhanov, A.G.; Shkiro, V.M.; Borovinskaya, I.P. *Institute of Chemical Physics, Chernogolovka, USSR, USSR Inventor's Certificate 255 221 (1967), Byull. Izobr.* No. 10, 1971; French Patent 2 088 668, 1972; US Patent 3 726 643, 1973; UK Patent 1 156 321,084, 1974; Jap. Patent 1 098 839, 1982, 1967.

Miranda, E.A.C.; Carvajal, J.F.M.; Baena, O.J.R. Effect of the fuels glycine, urea and citric acid on synthesis of the ceramic pigment ZnCr₂O₄ by solution combustion. *Materials Research*, v. 18, p. 1038-1043, 2015.

Mirzaee, O.; Shafyei, A.; Golozar, M.A.; Shokrollahi, H. Influence of MoO₃ and V₂O₅ co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, n. 1-2, p. 312-315, 2008.

Mukasyan, A.S.; Rogachev, A.S.; Aruna, S.T. Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*, v. 8366, n. 3, p. 954-976, 2015.

Mukasyan, A.S.; Manukyan, K.V. One- and Two-Dimensional Nanostructures Prepared by Combustion Synthesis. In: *Nanomaterials Synthesis: Design, Fabrication and Applications, Micro and Nano Technologies*, Chapter 4, p. 85-120, 2019.

Nascimento, A.C.C.; Leal, E. Estudo da síntese da hexaferrita Co₂Ba₃Fe₂₄O₄₁ por reação de combustão variando o tipo de recipiente utilizado durante a síntese visando futuras aplicações

como absorvedores magnéticos. In: *XV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande*, Campina Grande/PB, v. 1, 2018.

Nascimento, A.C.C.; Leal, E.; Dantas, J.; Pontes, J.R.M.; Lima, R.C.; Costa, A.C.F.M. Avaliação Microestrutural e Textural da Nanoferrita Magnética de Co-Ba obtida via Combustão visando Aplicação como Mare. In: *X Encontro Técnico de Materiais e Química* Rio de Janeiro - 27 a 29 novembro 2019.

Patil, K.; Hedge, M.; Rattan, T.; Aruna, S. *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials: Combustion Synthesis, Properties and Applications*. 1a ed., World Scientific, Singapore, 364p., 2008.

Pessoa, R.C.; Lima, U.R.; Oliveira, J.F.; Nasar, R.S.; Nasar, M.C.; Hwang, M.K. Síntese e caracterização de nanoferritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor. In: *Anais do Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas - PE, Brasil. Porto de Galinhas - PE, Brasil, 2008.

Pontes, J.R.M.; Leal, E.; Costa, A.C.F.M. Estudo da atividade catalítica do compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para produção de biodiesel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 15, n. 1, p. 43-49, 2020, ISSN 1809-8797.

Praveena, K.; Sadhana, K.; Murthy, S.R. Structural and magnetic properties of NiCuZn ferrite/SiO₂ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 16, p. 2122-2128, 2011.

Ravichandran, A.T.; Srinivas, J.; Karthick, R.; Manikandan, A.; Baykal, A. Facile combustion synthesis, structural, morphological, optical and antibacterial studies of Bi_{1-x}Al_xFeO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.15) nanoparticles. *Ceramics International*, v. 44, p. 13247-13252, Issue 11, 2018.

Reddy, B. C.; Manjunatha, H. C.; Vidya, Y. S.; Sridhar, K. N.; Pasha, U. M.; Seenappa, L.; Mahendrakumar, C.; Sadashivamurthy, B.; Dhananjaya, N.; Sankarshan, B.M.; Krishnaveni, S.; Sathish, K. V.; Gupta, P. S. D. Synthesis and characterization of multi functional nickel ferrite nano-particles for X-ray/gamma radiation shielding, display and antimicrobial applications. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 159, 110260, 2021.

Rogachev, A.S.; Mukasyan, A.S. Combustion for materials synthesis. New York, EUA: CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, p. 424, 2015.

Santos, P.T.A.; Araújo, P.M.A.G.; Costa, A.C.F.M.; Cornejo, D. R. Magnetic Study of Nanoferritas CoFe₂O₄ Obtained by Reaction of Combustion. *Materials Science Forum*, v. 798-799, p. 402-406, 2014.

Segadães, A.M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R.H.G.A. Combustion synthesis of aluminum titanate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 8, p. 771-781, 1998.

Seito, A.I.; Gill, A.A.; Pannoni, F.D.; Silva, R.O.S.B.S.; Carlo, U.D.; Vilva, V.P. A segurança contra incêndio no Brasil, *Projeto Editora*, São Paulo, 2008.

Seyyed Ebrahimi, S.A.; Masoudpanah, S.M.; Amiri, H.; Yousefzadeh, M. Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques. *Ceramics International*, v. 40, n. 5, p. 6713-6718, 2014.

- Silva, F.N.; Dantas, J.; Cunha, R.B.L.; Pallone, E.M.J.A.; Costa, A.C.F.M. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 8.1, p. 51-54, 2013.
- Silva, F.N.; Dantas, J.; Silva, A.S.; Pallone, E.M.J.A.; Costa, A.C.F.M. Calcination Influence on the Structure and Morphology of Zirconia Synthesized by Combustion Reaction. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 189-194, 2014.
- Silva, J.M.; Araújo, J.F.D.F.; Brocchi, E.; Solórzano, I.G. Micro analytical and magnetic characterization of aluminum-iron spinel (FeAl_2O_4) synthesized by combustion reaction. *Ceramics International*, v. 46, n. 11, Part B, p. 19052-19061, 2020.
- Simões, L. W.; Freitas, N.L.; Dantas, J.; Leal, E.; Pontes, J.R.M.; Fernandes, P.C.R. Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes composições. In: *Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias*. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, p. 97-112, 2020.
- Sohrabnezhad, Sh.; Moghadamy, S. Zinc oxide nanorods incorporated magnetic isorecticular metal-organic framework for photodegradation of dyes. *Journal of Molecular Structure*, v. 1247, 131353, 2022.
- Sutka, A.; Mezinskis, G. Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. *Frontiers of Materials Science*, v. 6, p. 128-141, 2012.
- Tenny, K.M.; Cooper, J.S. Ideal Gas Behavior. In: StatPearls [Internet]. Treasure Island (FL): StatPearls Publishing; 2020 Jan-. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK430685/>
- Tipler, P.A.; Mosca, G. Física para Cientistas e Engenheiros. Rio de Janeiro: LCT. 5a ed., v. 2, 2009.
- Toniolo, J.C.; Lima, M.D.; Takimi, A.S.; Bergmann, C.P. Synthesis of alumina powders by the glycine-nitrate combustion process. *Materials Research Bulletin*, v. 40, p. 561-571, 2005.
- Turns, S.R. Introdução à Combustão - 3ed: Conceitos e Aplicações. AMGH Editora, 420p, 2013.
- Varma, A.; Rogachev, A.S.; Mukasyan, A.S.; Hwang, S. Combustion synthesis of advanced materials: Principles and applications. In: *Advances in Chemical Engineering*, Academic Press. Ed. Wei, J., 24ª ed., New York, EUA: Academic Press, p. 79-226, 1998.
- Vasei, H.V.; Masoudpanah, S.M.; Adeli, M.; Aboutalebi, M.R. Solution combustion synthesis of ZnO powders using CTAB as fuel. *Ceramics International*, v. 44, n. 7, p. 7741-7745, 2018.
- Vieira, D.A.; Diniz, V.C.S.; Kiminami, R.H G.A.; Cornejo, D.R.; Lima, V. Costa, A.C. F.M. Structural, Morphological and Magnetic Characterization $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ Composed Obtained by Combustion Reaction. *Revista Virtual de Química*, v. 8, p. 1805-1817, 2016.
- Vinosha, P.A.; Vinsla, J.V.A.; Madhavan, J.; Devanesan, S.; AlSalhi, M.S.; Nicoletti, M.; Xavier, B. Impact of dysprosium doped (Dy) zinc ferrite (ZnFe_2O_4) nanocrystals in photo-fenton exclusion of recalcitrant organic pollutant. *Environmental Research*, v. 203, 111913, 2022.

Wei, Z.; Zhang, Z.; Zhang, X.; Li, Z.; Li, T.; Hu, J.; Xu, S.; Shi, Z. Preparation of unidirectional porous AlN ceramics via the combination of freeze casting and combustion synthesis. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 100, p. 161-168, 2022.

Xanthopoulou, G. Catalytic properties of the SHS products - Review. *Advances in Science and Technology*, v. 63, p. 287-296, 2010.

Xavier, J.; Silva, R.B.; Araújo, J.C.R.; Iglesias, C.A.M.; Filho, E.D.S.; Fonseca, J.L.C.; Soares, J.M.; Souza, P.B.; Cid, C.C.P.; Gamino, M.; Medeiros, S.N.; Correa, M.A.; Bohn F. CoFe₂O₄@BiFeO₃ core/shell nanoparticles: Synthesis, characterization, and fingerprints of the spin disorder. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 889, 161650, 2022.

Xie, X.B.; Wang, B.; Wang, Y.; Ni, C.; Sun, X.; Du, W. Spinel structured MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 428, 131160, 2022.

Yan, B.; Gao, P.; Lu, Z.; Ma, R.; Rebrov, E.V.; Zheng, H.; Gao, Y. Effect of Pr³⁺ substitution on the microstructure, specific surface area, magnetic properties and specific heating rate of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Pr_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles synthesized via sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 639, p. 626-634, 2015.

Yeh, C.-L. Combustion Synthesis: Principles and Applications. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Chapter 03743, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.03743-7>.

Zhou, J.; Wei, B.; Wang, M.; Yao, Z.; Chen, P.; Zhou, C.; Li, Z. Three dimensional flower like ZnFe₂O₄ ferrite loaded graphene: Enhancing microwave absorption performance by constructing microcircuits. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 889, 161734, 2022.

Zhang, T.; Huang, J.; Yan, J.; Pu, Z.; Yin, X.; Wang, Y. The structural evolution and optical properties of Mg_{1-x}Zn_xAl_{1.8}Cr_{0.2}O₄ pink ceramic pigments. *Ceramics International*, v. 45, n. 14, p. 16848-16854, 2019.

Zhang, Y.; Stangle, Y.G.C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal Materials*, v. 9, p. 1997-2004, 1994.

Capítulo 2

INSIGHT PARA A FERRITA $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ COMO UMA POTENCIAL APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL COMERCIAL

Joelda Dantas

Elvia Leal

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: A catálise heterogênea é uma área versátil e ambientalmente benigna se comparada a homogênea, é de mais baixo custo para uma série de campos de aplicações. Este capítulo considera os desenvolvimentos recentes na pesquisa e aplicação multifacetada da catálise heterogênea, mas especialmente se concentra no campo para a produção de biodiesel a partir do uso de nanomateriais cerâmicos como catalisadores. Para tanto, é oferecido uma visão geral básica mediante um relato constando dos principais norteadores sobre ferritas, estrutura cristalina, aplicações como catalisadores em alguns diferentes processos. No campo da produção de biodiesel, foram reportados alguns sistemas óxidos produzidos com sucesso por reação de combustão e testados em reações de transesterificação e esterificação de óleos e gorduras, sendo, no entanto, enfatizado o pioneirismo promissor da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ produzida em *scale-up*, objeto principal deste Capítulo. Por fim, foi apresentado um *case* da aplicação dessa ferrita em escala piloto como um novo possível catalisador magneticamente reutilizável para produção de biodiesel, o que reflete como um modelo *strategic foresight* para superar desafios e estimular novas pesquisas e o desenvolvimento de novas tecnologias nesse campo que é altamente promissor e adequadamente pertinente ao modo de vida contemporâneo da sociedade global. É estratégico e é importante converter biomassa renovável em combustíveis devido aos recursos fósseis limitados e ao aumento da concentração de CO_2 na atmosfera causada pela combustão de combustíveis fósseis; sendo o biodiesel considerado uma notável fonte alternativa a estes, por ser limpo, renovável e neutro em carbono, a catálise heterogênea ainda o torna mais sustentável, especialmente quando se faz uso de catalisadores magnéticos, como a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizada por reação de combustão, que além de promover elevada atividade devido suas boas propriedades catalíticas obtidas, possui alta capacidade para recuperação e reutilização. As perspectivas apresentadas, somadas ao potencial catalítico da ferrita em questão, esboçam uma base sólida para o desenvolvimento estratégico de tecnologias emergentes que atendam as reais necessidades em refinarias, com ênfase em benefícios econômicos e socioambientais, ainda mais agora em face do cenário crítico atual de pandemia, em que o mercado de biodiesel foi drasticamente atingido pela queda na demanda e pela redução nos preços internacionais do petróleo.

Palavras-chave: $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, reação de combustão, estrutura cristalina, magnetismo, catálise.

1. AS FERRITAS

Não é de agora que pesquisas evidenciam a importância das cerâmicas para o desenvolvimento da humanidade. Porém, em face do avanço cada vez mais ascendente da indústria e das pesquisas científicas, esse fato vem tomando proporções ainda maiores, uma vez que as cerâmicas estão presentes em diversas áreas, e já se tem conhecimento de cerâmicas eletroeletrônicas, nucleares, ópticas, químicas, termomecânicas e magnéticas. O avanço da ciência e da tecnologia exige materiais feitos sob medida para satisfazer necessidades específicas de cada área de aplicação, entre elas a química, física, biomedicina, bioquímica, ressonância magnética, entre outras.

Em relação a estrutura de alguns importantes materiais cerâmicos, especialmente uma classe deles pode ser do tipo espinélio (normal, invertido ou misto), que são compostos isoestruturais relacionados ao espinélio mineral MgAl_2O_4 . O espinélio é considerado normal quando os íons A^{2+} ocupam apenas os sítios tetraédricos e os íons B^{3+} apenas os sítios octaédricos. É inverso quando todos os íons A^{2+} e metade dos íons B^{3+} ocupam os sítios octaédricos, enquanto a outra metade dos íons B^{3+} ocupa sítios tetraédricos. E finalmente é considerado misto ou aleatório quando os sítios octaédricos e tetraédricos estão a meio caminho entre a forma normal e inversa. Essas posições dos íons podem ser verificadas mediante análises estruturais, que de forma geral revelam os espinélios como sendo óxidos complexos com estrutura regular cúbica de face centrada.

Dentre os materiais cerâmicos, os óxidos metálicos são importante classe de compostos e, entre eles as ferritas são os materiais mais proeminentes em virtude da sua estrutura de espinélio invertido, que resulta em excelentes propriedades, tais como elevada estabilidade termodinâmica, condutividade elétrica, atividade catalítica e resistência à corrosão. Esses materiais vêm despertando grande interesse nas indústrias de alta tecnologia, onde são fabricados componentes confiáveis e cada vez menores, especialmente nos ramos de telecomunicações, ímãs permanentes, dispositivos eletrônicos magnéticos e de micro-ondas, sistemas computacionais, carregadores de fármacos, pigmentos e na produção de catalisadores (Gonchar et al., 2003; Costa et al., 2008; Abraime et al., 2020; Shinde et al., 2020; Wang et al., 2020; Talukdar et al., 2020; Dantas et al., 2020). E ainda no ramo de aparelhos de radar, onde estes materiais encontram aplicações como isoladores, circuladores, absorvedores da radiação na faixa de micro-ondas e sensores/atuadores magnéticos (Meshram et al., 2009; Hernández-Gómez et al., 2019; Nicolenco, N-Senent e Sort, 2021).

As ferritas são definidas como a classe mais abundante das cerâmicas magnéticas, caracterizadas por serem óxidos, contendo Fe_2O_3 como principal componente, com fórmula geral $\text{M}^{2+}[\text{Fe}_2^{3+}]\text{O}_4$ exibindo também magnetização espontânea na ausência de campo magnético aplicado (Nohara, 2003). Além do mais, as ferritas podem ser dopadas com diferentes íons metálicos de forma, a modificar suas propriedades eletromagnéticas. As propriedades magnéticas extrínsecas das ferritas, tais como a permeabilidade, coercividade, perdas por histerese e corrente parasita, dependem fortemente da morfologia e da microestrutura do material final obtido, ou seja, do tamanho e forma das partículas, tamanho e tipo de aglomerados, e após sinterização, do tamanho de grão, do contorno de grãos, e da porosidade. A morfologia e a microestrutura podem ser controladas pela variação no processamento, isto é, preparação do pó, calcinação, moagem e condições de sinterização (temperatura, tempo e atmosfera) e por introdução de dopantes (Costa, 2002; Dantas, 2012; Galizia et al., 2016).

As propriedades elétricas e magnéticas determinadas apenas pela estequiometria são conhecidas como propriedades intrínsecas das ferritas. São elas: magnetização de saturação, anisotropia magnetocristalina, magnetoestricção, temperatura de Curie e resistividade da rede cristalina (Paulo, 2006). São classificadas quanto a sua performance magnética em magnéticas moles, duras ou intermediárias (Bueno, 2003; Cabral, 2005). Sabe-se também que os diferentes tipos de cátions e as suas localizações preferenciais no retículo cristalino definem as características físico-químicas e as aplicações (Silva, 2008; Wang et al. 2021a).

Ferritas são normalmente obtidas por síntese estequiométrica da mistura de determinados óxidos metálicos em altas temperaturas (1000 a 1500°C) (Ribeiro, 2006). Por serem materiais cuja origem do magnetismo ocorre por consequência da distribuição dos cátions na rede cristalina, são definidas como materiais ferrimagnéticos de alta resistividade, derivadas na maioria das vezes de óxidos de ferro, tais como: a hematita ($\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{-2}$) e a magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_4^{-2}$), os quais constituem sua composição em torno de 70%. Os 30% restantes podem ser constituídos de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa di e trivalente (Rane, Verenkar e Swant, 1999).

A origem do magnetismo nas ferritas se deve à presença de elétrons 3d desemparelhados e distribuídos em números não equivalentes nos sítios octaédricos e tetraédricos. As características dos materiais ferrimagnéticos se assemelham as dos ferromagnéticos, sendo a magnetização espontânea resultante da diferença dos momentos magnéticos entre os sítios tetraédricos e os octaédricos (Bueno, 2003). Essas se distinguem dos materiais ferromagnéticos por possuírem seus íons magnéticos distribuídos e interpenetrados, no mínimo, em duas sub-redes. Esses momentos magnéticos são alinhados, mas em direção opostas (Meshram, 2004).

A preparação das ferritas policristalinas, monofásicas, com característica nanométrica, com boas propriedades magnéticas é consideravelmente complexa e difícil, visto que o principal problema encontrado remete ao fato de que muitas das propriedades necessárias para aplicação desses materiais não são intrínsecas, mas sim extrínsecas (ou seja, propriedades que são afetadas pelas condições de processamento: método de síntese utilizado, temperatura e tempo de sinterização, atmosfera e taxa de aquecimento) (Jun e Mi, 2005; Castro et al., 2006). Diante disso, a ferrita não é completamente definida por sua composição química e estrutura cristalina, mas também requer conhecimento e controle dos parâmetros de sua microestrutura, a saber: densidade, tamanho de grãos, porosidade, excesso de oxigênio, sua distribuição intra e intergranular. Logo, a obtenção de ferritas de boa qualidade e alto desempenho está ancorada na seleção de um processo químico apropriado (Bezerra et al., 2006; Pessoa et al., 2008).

Dada a sua grande aplicabilidade, devido à crescente procura por materiais cada vez mais avançados tecnologicamente, obter ferritas com microestrutura uniforme e controlada, com alta densidade, pureza e homogeneidade, tem sido o maior desafio no avanço de novas tecnologias. A consequência disso são materiais com a garantia de boas propriedades elétricas e magnéticas. Assim, as pesquisas voltadas às ferritas têm passado avanços significativos quando se considera as áreas tradicionais do conhecimento, pois figuram pontos altos do desenvolvimento e inovação para os países industrializados.

2. FERRITAS Ni-Zn: ESTRUTURA CRISTALINA E SUAS PROPRIEDADES

As ferritas simples ou mistas são classificadas em três grupos: granadas, hexaferritas e espinélios, dependendo de sua composição química e da distribuição cristalográfica, ou seja,

são classificadas de acordo com sua estrutura cristalina (Cahn et al., 1993). As do tipo espinélio recebe especial destaque, são estudadas e utilizadas em escala mundial, pois possuem grande mobilidade catiônica, podendo assim oferecer diferentes propriedades para a mesma estequiometria (Henderson et al., 2007).

Em geral, as ferritas tipo espinélio possuem a fórmula MeFe_2O_4 , onde o **Me** pode ser um íon metálico divalente tal como Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , entre outros íons. Nas ferritas mistas o **Me** pode representar uma combinação de dois ou mais íons metálicos como, por exemplo, a ferrita de Ni-Zn, Ni-Cu-Zn, Mg-Ni, Mn-Zn e outras. Na estrutura do espinélio, existem 56 íons, 32 íons de oxigênio e 24 íons metálicos em uma célula unitária, e uma célula unitária é ocupada por 8 átomos (Kooti e Noori, 2013). As ferritas mistas são materiais cerâmicos eletrônicos com elevada resistividade elétrica e boas propriedades magnéticas, encontrando assim várias aplicações (Gama et al., 2003). Muito embora as ferritas simples apresentem boas propriedades magnéticas, as mistas apresentam melhor, o que ampliou a sua utilização tecnológica (Sileo et al., 2002).

Um efeito notável que tem sido especulado em ferritas do tipo espinélio é a forte dependência de propriedades sobre o estado de ordenação dos íons dentro da estrutura, em particular, a situação de distribuição dos cátions (Meng et al., 2004; Leal et al., 2020). A distribuição dos cátions na rede é fortemente influenciada pelo método empregado na síntese e obtenção desses materiais, além de ser altamente sensível ao tratamento térmico (Rezlescu et al., 2000; Leal et al., 2020).

A adição de cátions como impurezas na estrutura das ferritas altera não somente sua composição química, mas propriedades intrínsecas, como as magnéticas, elétricas e térmicas, e por fim essas alterações acabam refletindo nas propriedades extrínsecas. Outra questão que pode ser crítica é a da aglomeração de partículas finas, causadas pelas forças atrativas de van der Waals e/ou a força motriz, que tende a minimizar a energia total de superfície do sistema. As forças repulsivas (Figura 1) entre as partículas são necessárias para conter a aglomeração dessas partículas.

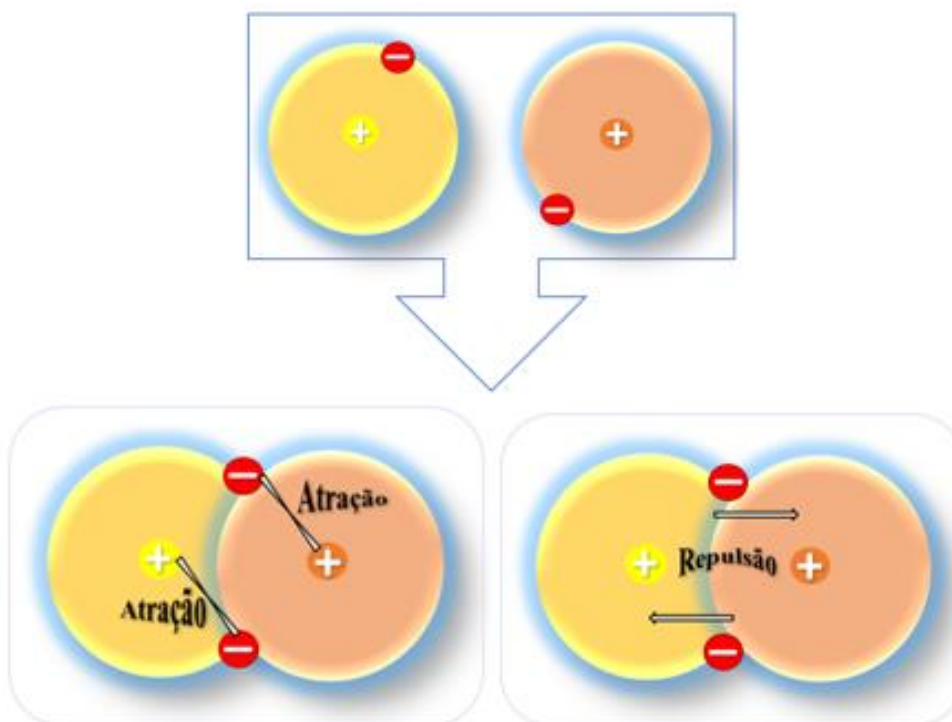


Figura 1. Atrações e repulsões entre 2 (dois) átomos em aproximação. **Fonte:** Autores, 2021.

Então, nesse contexto, a distribuição de cátions de um determinado óxido de espinélio, como por exemplo, a ferrita Ni-Zn, é determinada pela energia total do cristal, cujo parâmetro (fração dos íons componentes) depende de alguns outros fatores, tais como, tamanho de íons, interações coulombianas entre as cargas destes íons e o delimitado espaço entre as forças de repulsão, efeitos de polarização e ordenação dos cátions (Buschow et al., 1995).

Frente ao perfil estrutural dos 3 (três) tipos existentes de ferritas, nesse Capítulo o alvo se concentra em abordar a ferrita do tipo espinélio, em que uma das características marcantes dessa estrutura é expressa pelo grau de inversão (i), que permite variações em sua estrutura geral $(\text{A}^{1-i}\text{B}^i)[\text{A}^{1-i}\text{B}^i]\text{O}_4$. Assim sendo, de acordo com a distribuição de cátions entre os sítios tetraédricos e octaédricos, eles podem ser considerados normais ($i = 0$), inversos ($i = 1$) e mistos ($0 < i < 1$) (Sickafus, Wills e Grimes, 1999; Bragg, 1915). Em que A e B são ocupados por cátions metálicos com carga 2^+ e 3^+ ou 4^+ e 2^+ .

As ferritas Ni-Zn são materiais cerâmicos que apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio inverso (Figura 2) pertencente ao grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$, sendo materiais ferrimagnéticos, cuja composição química é formada por uma solução sólida dos óxidos de NiO, ZnO e Fe_2O_3 . O óxido de ferro na forma de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) constitui em torno de 70% em peso de sua composição (Rane, Verenkar e Swant, 1999). Na estrutura de um espinélio inverso, como citado anteriormente, os sítios tetraédricos são ocupados por íons metálicos trivalentes, enquanto os sítios octaédricos são ocupados pela metade dos íons divalentes. A porcentagem de ocupação de sítios tetraédricos por íons de ferro determina o grau de inversão da estrutura espinélio (Sickafus et al., 1999; Wang et al., 2002).

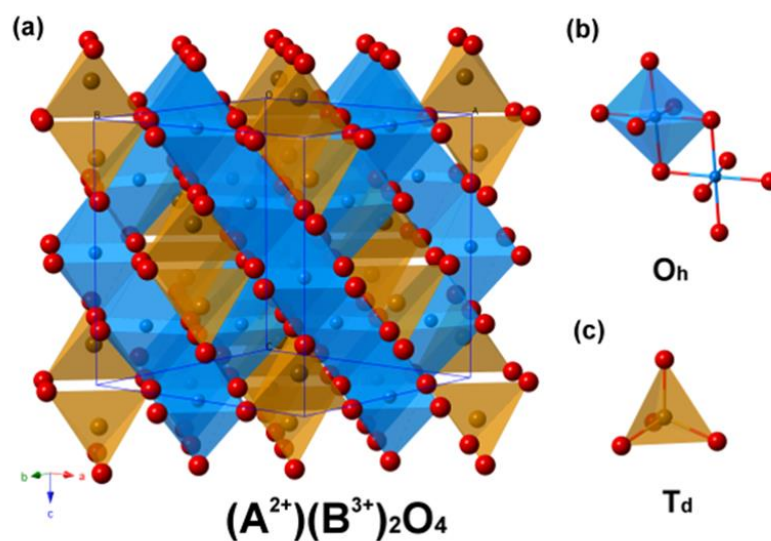


Figura 2. Estrutura cristalina do espinélio inverso AB_2O_4 e os correspondentes locais octaédricos (O_h) e tetraédricos (T_d). **Fonte:** Hsu e Chen (2017).

De acordo com os pesquisadores Bueno, Gomes e Nóbrega (1997) e Albuquerque et al. (2001), a célula unitária da ferrita Ni-Zn mista do espinélio inverso pode ser representada pela fórmula $(\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x})[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$. Os íons de oxigênio formam um sistema de empacotamento fechado de face centrada (CFC), como ilustrado na Figura 3. Dentre os tipos de ferritas existentes, as ferritas Ni-Zn vêm sendo uma das mais estudadas nas últimas décadas, e muito tem sido publicado a respeito destes materiais, suas propriedades têm sido caracterizadas em função de diversos fatores e melhoradas com a aplicação das novas

tecnologias que vêm surgindo. As ferritas Ni-Zn possuem permeabilidade magnética relativamente alta em frequências elevadas.

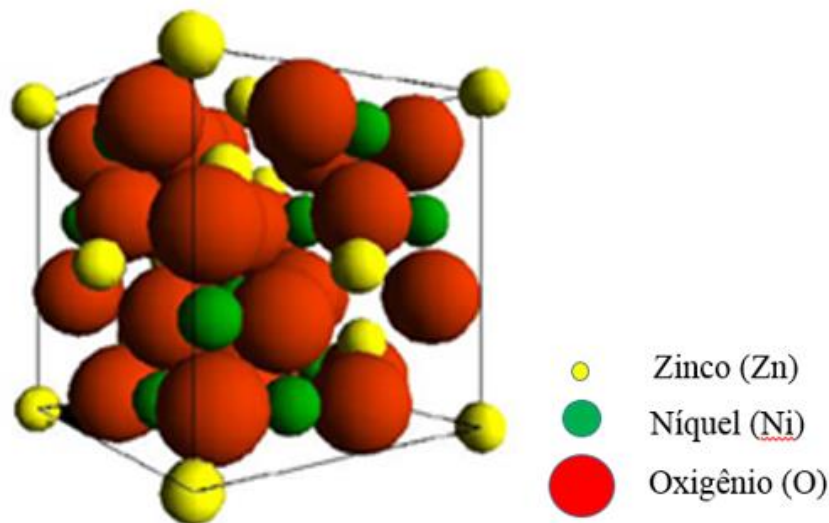


Figura 3. Célula unitária da estrutura espinélio inverso. “A” é o íon metálico no sítio tetraédrico, “B” é o íon metálico no sítio octaédrico. **Fonte:** Pessoa, 2009.

A literatura reporta que a permeabilidade magnética destes materiais apresenta valor aproximadamente de 268 para frequência de 10 Hz - 10 MHz (Bera e Roy, 2005). Outras ferritas de alta permeabilidade magnética, tais como as do tipo Mn-Zn, têm a permeabilidade magnética drasticamente afetada pela quantidade de oxigênio incorporada da atmosfera de sinterização durante o resfriamento, tornando necessário um rigoroso controle da pressão parcial do oxigênio na atmosfera de sinterização. A ferrita Ni-Zn, por sua vez, é menos afetada pela atmosfera de sinterização e pode ser sinterizada ao ar, o que resulta em um processo de fabricação mais simplificado. Isto tem levado a um forte incremento na pesquisa básica e aplicada de propriedades magnéticas de ferritas baseadas em Ni-Zn com diferentes dopantes, para aplicações em altas frequências.

As ferritas Ni-Zn apresentam então excelentes propriedades, tais como alta resistividade elétrica (105-1010 $\Omega\cdot\text{cm}$), permeabilidade magnética relativa, 10-1000 (Goldman, 1991), baixa coercitividade magnética, 3Oe, (Sedláí et al., 2000), baixas perdas por histerese e corrente parasita (38×10^{-4}) na frequência de 10 kHz (Zahi, Hashim e Daud, 2007), dureza mecânica, estabilidade química, e alta resistência à corrosão (Tsai et al., 2000). Estas propriedades são dependentes da frequência de operação, do método e das condições de processamento utilizadas assim como da composição intrínseca do material, da distribuição dos cátions na rede no espinélio, e ainda da quantidade dos dopantes utilizados. Rezlescu et al. (2000) e Su et al. (2007), reportaram valores de permeabilidade magnética de 304 e 138 para frequências de 1 kHz e 1 MHz de amostras obtidas pelo método de mistura de óxidos convencional e sinterizadas a 1100°C/6h e 1200°C/4h, respectivamente. Zahi, Hashim e Daud (2007), quando estudaram a obtenção, propriedades magnéticas e microestrutura das ferrita Ni-Zn obtidas pelo método do sol-gel observaram valores de permeabilidade de 223,75 na frequência de 10 kHz. Lin, Wang e Fu (2009) reportaram caracterização de ferritas Ni-Zn dopadas com cobre a partir de resíduos industriais na faixa de frequência de 1 kHz a 10 MHz, observou que a permeabilidade máxima é de 170 na faixa de frequência de 0,2 MHz a 10 MHz.

Ainda em relação as propriedades, os autores Hajlaoui et al. (2019) resumiram de outros trabalhos que a ferrita Zn-Ni é muito atraente para a indústria eletrônica moderna devido à

alta resistência mecânica, boa estabilidade química, alta permeabilidade e resistividade magnética. Também que, a ferrita espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ é mais conhecida por sua baixa perda dielétrica, grande permeabilidade, alta resistividade elétrica e estrutura magnética única. Devido a essas propriedades ela é amplamente utilizada em dispositivos eletrônicos como cabeçotes magnéticos, ressonância magnética, filtros, gases sensores, super-capacitores e células a combustível.

Com o crescimento das pesquisas em Nanociência e Nanotecnologia e a decorrente necessidade de miniaturização de componentes elétricos e eletrônicos, tem-se verificado um forte impulso à procura de novos materiais magnéticos e aos estudos tendentes a aperfeiçoar os materiais já conhecidos. Acredita-se então, que as pesquisas orientadas ao desenvolvimento de novos materiais, o melhoramento das propriedades dos materiais magnéticos moles ou, os intermediários existentes e a busca por minimizar perdas de energia, e tornar mais eficiente o seu aproveitamento, são de especial destaque e interesse na atualidade.

A dopagem, por exemplo, tem se mostrado como uma ferramenta tecnológica de grande utilidade por permitir alterações substanciais nas propriedades dos materiais, através da incorporação de pequenas quantidades de outro componente. Objetivando o melhoramento das propriedades magnéticas e elétricas destes materiais, muitos dopantes vêm sendo testados em suas composições, utilizando diferentes métodos de obtenção e diferentes condições de sinterização. Dentre alguns dopantes pode-se citar o cobalto (Tian et al., 2009), cromo (Costa, Kiminami e Morelli, 2009), manganês (Bhise et al., 1991; Su et al., 2011), escândio (Rao, Rao e Rao, 1997), samário (Costa et al., 2008), cobre (Dantas et al., 2013; Dantas et al., 2017; Leal et al., 2020), alumínio (Sankpal et al., 1998), entre outros. Os autores Zhao e Yuan (2021) em seu trabalho sobre catálise heterogênea, relataram que, embora o *doping* heteroátomo pode fornecer apenas sítios ativos limitados, essa estratégias de engenharia, dentre várias outras, tem sido considerada o método mais promissor para melhorar o desempenho eletrocatalítico através da regulação da estrutura eletrônica de catalisadores do tipo espinélio, e numerosos trabalhos já foram relatados sobre o método de síntese e investigação de mecanismos de *doping* desses materiais. Esses autores ainda reportaram que outros defeitos, como vacâncias e contornos de grãos, como também a construção de heteroestruturas mostraram abrir uma vertente potencial para o seu desenvolvimento.

Nas ferritas Ni-Zn, os íons Ni^{2+} e Zn^{2+} tendem a ocupar, respectivamente, os sítios octaédricos e tetraédricos, permitindo a variação das propriedades intrínsecas do material por meio da manipulação da estequiometria desses cátions. Esta característica é que torna a ferrita Ni-Zn um material tão interessante científica e tecnologicamente. Dessa forma, é possível produzir um grande número de ferritas Ni-Zn com magnetização intrínseca, pela substituição adequada dos íons metálicos (Bueno, 2003; Leal et al., 2020).

De acordo com Hahn, Cahil e Musal (1988) a ferrita Ni-Zn apresenta os maiores valores de magnetização quando as frações de níquel e zinco são iguais (0,5/0,5). Porém, outros pesquisadores, como Anantharaman et al. (2001) admitem a ocorrência dos melhores valores de magnetização em frações de níquel variando entre 0,3 e 0,6, condicionados aos aspectos microestruturais, como: forma e tamanho de grão, homogeneidade da microestrutura e porosidade inter e intragranular. Então, a escolha adequada do valor para x na fórmula $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, que define a estequiometria da composição, depende não só da característica intrínseca do material, ou seja, de sua composição química, como também, das condições extrínsecas impostas ao material por meio do processamento. De forma que podem ser estabelecidas diferentes combinações de materiais, os quais serão adequados para uma determinada aplicação específica, em função das suas propriedades eletromagnéticas geradas.

Normalmente no processamento industrial de ferritas, é utilizado o método cerâmico convencional, que provém da mistura de óxidos mediante moagem de alta energia (em

moinhos de bolas) (Mirzaee et al., 2008). Esse método envolve a mistura mecânica de pós precursores, seguida de reações no estado sólido a altas temperaturas entre óxidos ou carbonatos constituintes, onde para obtenção de partículas pequenas é necessária moagem intermediária. Mesmo sendo simples, o método consome muito tempo e energia, além de possibilitar introdução de impurezas (presença de fases não desejadas), pouca homogeneidade e alteração na estequiometria do produto final (Costa, 2002, Dantas, 2012). Porém, muito embora o referido método não permita um controle químico de boa qualidade, ele é adequado para a produção em grandes quantidades de ferritas. Portanto, é desafiador preparar nanopartículas magnéticas em grande escala, uma vez que a microestrutura das ferritas é intimamente dependente do método de preparação, sendo que a temperatura de síntese afeta propriedades como as magnéticas, elétricas e de superfície.

3. APLICAÇÃO DAS FERRITAS EM CATÁLISE

Uma interessante característica comum aos espinélios é comportar em sua estrutura grande quantidade de cátions, o que confere a cada uma das fases resultantes propriedades físicas e químicas diferenciadas da fase de origem. É interessante ainda conhecer os principais fatores dos catalisadores ativos em relação as reações catalíticas em um sistema espinélio, logo, se faz essencial considerar significativamente o estado de oxidação química, tanto divalente como trivalente, e 2 (dois) sítios cristalográficos na estrutura. Por essas razões, é um grande desafio investigar e reconhecer o papel que cada íon metálico executa na atividade catalítica num sistema espinélio. As ferritas como já descrito anteriormente de forma detalhada, são materiais compostos por óxidos metálicos, e, de acordo com Bindra e Pubby (2020) são conhecidas pelo nome de 'ferritas cúbicas', as quais têm sido o centro de atração dos cientistas de materiais desde a sua descoberta.

Neste item acrescenta-se que, estes óxidos são capazes de atuar potencialmente em reações químicas catalíticas de esterificação e transesterificação devido a sua vantajosa mobilidade catiônica entre os sítios tetraédricos e octaédricos, sendo que os sítios octaédricos tendem a ter caráter mais básicos que os sítios tetraédricos. Ou seja, na maioria das vezes as estruturas são formadas pela associação de um óxido trivalente (de caráter ácido), com um óxido bivalente (de caráter básico), e são denominados espinélios 2-3 por causa das disposições dos íons bivalentes nos sítios tetraédricos e dos trivalentes nos sítios octaédricos. Por exemplo, os íons comportados nesses 2 (dois) tipos de sítios, podem variar o rendimento das reações de transesterificação em função da acidez ou basicidade do íon metálico que ocupará as posições octaédricas e tetraédricas.

Ademais, as ferritas são exponencialmente vantajosas em relação ao tempo total de reação, bem como aos rendimentos na produção de biocombustíveis como o biodiesel, isto pode ser atribuído a boa estabilidade química e térmica que possuem, o que garante que não se dissolvam durante as reações de catálise química, além disso, elas são sistemas de catalisadores heterogêneos facilmente recuperados devido as características magnéticas inerentes e são reutilizáveis. Outrossim, as ferritas podem ser facilmente preparadas e sintetizadas, como foi reportado no Capítulo 1 que abordou a técnica de reação de combustão.

O método convencional de síntese de estruturas espinélios AB_2O_4 , chamado reação no estado sólido entre óxidos metálicos, apesar de propiciar produção em larga escala desses materiais para comercialização, vem cada vez mais perdendo espaço para os métodos químicos úmidos, isto porque tem o inconveniente de que para atingir uma reação completa, se faz necessário que a mistura seja mantida em temperaturas acima de 1000 °C por longo

período de tempo, sendo isso muito desvantajoso. Ademais, pode-se citar como outras desvantagens das rotas no estado sólido a falta de homogeneidade e de controle estequiométrico, elevadas temperaturas de sínteses, múltiplas etapas até a finalização dos processos, e também, a baixa área superficial dos óxidos produzidos. Assim, a reação de combustão para produzir óxidos, é uma excelente alternativa, porque dentre as principais vantagens do método de reação de combustão, têm-se o fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento. E também não requer múltiplas etapas. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas.

Então, o desenvolvimento de processos químicos inovadores e as otimizações dos métodos já consolidados com base na produção desse tipo de materiais, pode trazer novas projeções para as tecnologias dos biocombustíveis, como o biodiesel e o bioquerosene de aviação, especialmente quando a produção traz novas projeções de inovação, por exemplo, a reação de combustão com o importante diferencial da escala piloto reportada na preparação da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, alcançando, portanto, o início pioneiro do estágio comercial de sua produção por esta técnica fácil, segura e rápida de se produzir óxidos cerâmicos. Enfatiza-se que a modernização das técnicas deve ser usada para demonstrar os efeitos benéficos e prospectivos para os processos industriais.

Óxidos de base não ferrítica também demonstram potenciais aplicações na catálise heterogênea. Várias pesquisas com óxidos puros ou associados, que por sua vez formam novos sistemas complexos, são testados com sucesso em reações catalíticas. Cita-se por exemplo os estudos de Xu et al. (2021) que propuseram uma rota de eletrodeposição fácil para sintetizar um nano híbridos de óxido de cobalto/fosfato-carbono em espuma de níquel ($\text{CoPO}@C/\text{NF}$) para eletrólise da água. Essa microestrutura de auto-organização de superfície com locais ativos acessíveis contribui significativamente para a atividade eletroquímica aprimorada e a hibridação do óxido de cobalto (CoO) com pirofosfatos de cobalto e carbono pode resultar em desempenho aprimorado das reações de evolução de oxigênio e hidrogênio por meio de catálise sinérgica. Assim, estes autores ofereceram uma rota prática para projetar os eletrocatalisadores de alto desempenho em direção a dispositivos eficientes de conversão e armazenamento de energia. Wang et al. (2021b) que prepararam os catalisadores foto-Fenton de heteroestrutura $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ como um sistema fotocatalítico eficiente para resolver problemas causados pela poluição ambiental. O catalisador heterogêneo a base de óxido apresentou grande superfície de contato, locais ativos abundantes e eficiente taxa de separação de portadores fotogerados que desempenham papéis contributivos e que foram efetivos para degradação de poluentes orgânicos em águas residuais. Ainda dentro desta ótica, os autores Liu et al. (2021) relataram que a demanda por eletrocatalisadores eficientes e ambientalmente benignos que ajudam a aproveitar os recursos de energia renovável está crescendo rapidamente. Nos últimos anos, crescentes *insights* sobre o design de eletrolisadores de água, células a combustível e baterias surgem em resposta à necessidade de desenvolver portadores de energia sustentáveis, nos quais a reação de evolução de oxigênio e a reação de redução de oxigênio desempenham papéis-chave. No entanto, ambas as reações sofrem com uma cinética lenta que restringe a reatividade. Portanto, é vital investigar a estrutura dos catalisadores para explorar eletrocatalisadores bifuncionais de oxigênio de alto desempenho. Nisto se encaixa perfeitamente os catalisadores do tipo espinélio, pois são uma classe de materiais com vantagens de versatilidade, baixa toxicidade, baixo custo, alta abundância, arranjo de íons flexível e estrutura de multivalência.

Entretanto, os óxidos espinélios tipo ferritas ganham destaque. As ferritas são uma importante classe de materiais catalíticos mundialmente investigados em diferentes campos de

aplicações na área da catálise heterogênea, em que os principais desafios e perspectivas são exaustivamente discutidos em relação as aplicações industriais. O escopo dos estudos contempla fatores como o estado da técnica atual dos multiusos dos óxidos metálicos em catálise heterogênea, fazendo referência às fases líquida e gasosa das misturas de reagentes em catalisadores sólidos, ainda, os seus vários procedimentos de preparação, como também as principais reações catalisadas por eles, tais como reações do tipo ácido-base, oxidação seletiva e total, catálise bifuncional, fotocatálise, catálise ambiental e tratamentos de biomassa. Cita-se, por exemplo, os seguintes estudos relacionados ao uso de ferritas em catálise heterogênea, coletados nesta década, entre os anos de 2011-2022.

Xie et al. (2022) abordaram que para contribuir no desempenho de absorção de micro-ondas, é necessário construir estruturas de espessura correspondente leve e fina, ampla largura de banda de absorção e absorvedores fortes, pois isto é uma maneira promissora de resolver problemas de poluição eletromagnética. De acordo com a revisão dos autores, ferritas importantes como MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Ni}$, entre outras) atrai grande atenção por sua estrutura cristalina espinélio e pelas excelentes propriedades eletromagnéticas.

Bessy et al. (2022) fabricaram com sucesso pelo processo de combustão nanopartículas de ferrita de magnésio e zinco ($\text{Mg}_{0,8-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, onde $x = 0,2, 0,4$ e $0,6$) para testes na degradação fotocatalítica e atividades antimicrobianas *in-vitro*. Pelo DRX foi confirmado que as amostras produziram estrutura espinélica cúbica com tamanho de cristal na faixa de 13-15 nm. A partir do espectro ultravioleta, foi calculado o *gap* óptico que variou de 5,6 a 4,6 eV. As micrografias confirmaram a natureza nanocristalina das nanopartículas com diâmetro médio de partícula de 7-28 nm. Estudos antibacterianos confirmaram que as nanopartículas são tóxicas para *pseudomonas aeruginosa* consistindo de maior zona de inibição de 25 mm. Os estudos antibacterianos e fotocatalíticos exibiram atividade melhorada que é fortemente influenciada pelo *doping* com zinco. O estudo de degradação fotocatalítica revelou que as nanopartículas funcionam como um catalisador perfeito para a degradação do corante azul de metileno e água residual de tingimento têxtil sob luz ultravioleta, revelando assim seu uso potencial em poluentes orgânicos.

Chatterjee e Chakraborty (2021) estudaram a ferrita de CoFe_2O_4 para oxidação solar de água, e reportaram que o óxido de tungstênio (WO_3) exibe uma lacuna de banda favorável para aplicações fotoeletroquímicas, como divisão de água e fotoxidação de poluentes de água, mas sofre com sua rápida recombinação de elétrons fotogerados e lacunas devido à baixa condutividade elétrica e seu nível de evolução de hidrogênio estando abaixo do mínimo da banda de condução. Devido a isto, estes autores incorporaram nanocristais de ferrita de CoFe_2O_4 como cocatalisador em um fotoanodo de WO_3 sintetizado hidrotermicamente com o objetivo de interromper o processo de recombinação rápida. As análises revelaram uma redução no potencial de início do fotoanodo de óxido puro em $\sim 0,25$ V como resultado da incorporação de 5 mol% de nanocristais da ferrita de CoFe_2O_4 devido a uma transferência de elétrons eficiente antes da recombinação. A fotocorrente obtida do fotoanodo composto também foi 10 vezes maior do que a do fotoanodo de óxido, sugerindo seu uso potencial como material anódico para separação fotoeletroquímica da água.

Yang et al. (2021) abordaram que a oxidação catalítica do Hg^0 é uma abordagem atraente para reduzir as emissões de mercúrio das atividades industriais. No entanto, o projeto racional de catalisadores altamente ativos continua sendo um desafio significativo. Estes autores então propuseram uma estratégia de modulação da distribuição de carga para projetar novos catalisadores com estequiometria do tipo espinélio (CuFe_2O_4), sendo desenvolvidos pela introdução de cátions Cu^{2+} em sítios octaédricos para formar o ambiente de transferência de elétrons. Os catalisadores sintetizados mostraram desempenho catalítico superior e alcançaram eficiência de oxidação $> 90\%$ Hg^0 em uma ampla janela de temperatura de

operação de 150–300 °C. O desempenho catalítico superior foi intimamente associado ao ambiente de elétrons móveis da ferrita. Cálculos da teoria funcional da densidade revelaram que o átomo octaédrico de Cu é o sítio mais ativo de adsorção de Hg_0 na superfície da ferrita. Assim, o trabalho fornece uma nova perspectiva para o desenvolvimento de catalisadores admiráveis com excelente desempenho de oxidação de Hg_0 .

Hermosilla et al. (2020) sintetizaram ferritas de MnFe_2O_4 e Fe_3O_4 de maneira ecológica pelos métodos de micro emulsão reversa, sol-gel e combustão para utilização como catalisadores em um tratamento heterogêneo de foto-Fenton solar, para economizar o custo da aplicação de fontes de radiação UV de alta energia, e foram realizados sob um pH ligeiramente básico para evitar lixiviação de metais e adição de sais para o ajuste do pH. Todos os catalisadores desenvolvidos resultaram no tratamento eficaz de ciprofloxacina e carbamazepina em águas residuais domésticas sintéticas e reais, sendo que, em particular, a ferrita sintetizada por sol-gel era mais magnética e mais adequada para reutilização.

Silva et al. (2020) sintetizaram pelo método Pechini modificado os óxidos mistos $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--Fe}_2\text{O}_3$ e calcinaram em diferentes temperaturas e utilizaram para a remoção do corante azul de metileno (MB) por fotocatalise solar. Os resultados da análise de difração de raios X mostraram que as fases hematita e ferrita de cobre foram as principais responsáveis pela alta eficiência da reação fotoquímica, com constante cinética aparente igual a $k = 0,016 \text{ min}^{-1}$ e remoção de 100% do corante. A estabilidade do catalisador foi confirmada por sua reutilização em 4 ciclos consecutivos. Um mecanismo cinético para reação fotoquímica foi proposto, o que explicou os resultados experimentais obtidos.

Qu et al. (2019) sintetizaram pelo método hidrotérmico uma série de nanopartículas magnéticas de ferritas espinélio NiFe_2O_4 como catalisador heterogêneo do tipo Fenton. Em seguida, catalisadores $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ foram obtidos pela modificação da NiFe_2O_4 pelo método de microemulsão. O catalisador modificado exibiu atividade catalítica mais alta que o puro na degradação de rodamin B, devido à superfície externa das camadas de SiO_2 , o mais importante é que ambos exibiram o melhor desempenho catalítico quando em ambiente de pH neutro.

Rocha et al. (2019) sintetizaram a ferrita de cobre a partir do Cu reciclado de baterias de íon-lítio usadas (LiBs) obtendo $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--LiB}$ para investigar a multifuncionalidade desse material. Na microscopia eletrônica de varredura e na microscopia eletrônica de transmissão foram identificados aglomerados de partículas esféricas nanométricas. As propriedades fotocatalíticas foram analisadas monitorando a descoloração do azul de metileno (MB) em um processo heterogêneo de foto-Fenton na presença de radiação solar, em que a eficiência de descoloração foi de 96,1% em 45 minutos de reação. A cromatografia iônica detectou os ácidos fórmico e acético como produtos da degradação do MB. Os eletrodos de $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{--LiB}$ apresentaram grande reversibilidade, eficiência de carga e uma capacitância específica de $10,0 \text{ mVs}^{-1}$, características favoráveis aos pseudocapacitores.

Das et al. (2018) no esforço de obter um catalisador para a reação de redução de oxigênio eletroquimicamente ativo (ORR) de baixo custo para tornar as células a combustível microbianas (MFCs) sustentáveis e economicamente viáveis, sintetizaram usando o método simples de autocombustão sol-gel uma ferrita de superfície modificada e altamente ativa, com Co e Zn bimetálico na proporção de 1:1 (p/p), originando $\text{Co}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, em que os métodos de caracterização física revelaram uma síntese bem-sucedida em nanoescala. Para determinação da cinética de ORR do cátodo usando a ferrita como catalisador, foram realizadas voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, que demonstrou excelente resposta da corrente de redução com menor resistência à transferência de carga. A MFC usando o cátodo catalisado pela ferrita pode produzir uma densidade de potência máxima de $21,3 \pm 0,5 \text{ W/m}^3$ ($176,9 \pm 4,2 \text{ mW/m}^2$) com uma eficiência coulômbica de 43,3%.

Além disso, a recuperação de energia específica por custo unitário do MFC com o cátodo catalisado pela ferrita foi 4 vezes maior em comparação ao MFC baseado em Pt/C. Esse catalisador catódico de custo excepcionalmente baixo tem mérito suficiente para substituir o catalisador catódico dispendioso, como a platina, para aumentar a escala das MFCs.

López-Ramón et al. (2018) sintetizaram uma ferrita de cobre pelo método de combustão sol-gel e calcinaram em diferentes temperaturas de até 800 °C, determinando alterações em suas características estruturais e medições magnéticas e estudando seu desempenho catalítico na remoção de ácido gálico pela reação de Fenton. O objetivo principal foi estudar o efeito da temperatura de calcinação da CuFe_2O_4 na formação e transformação da fase cristalina, atividade e lixiviação de íons metálicos. A transformação cúbica em tetragonal do espinélio ocorreu por meio de sua reação com a fase CuO, deslocando os íons Fe^{3+} nos locais B (octaédricos) da estrutura do espinélio pela seguinte reação: $2\text{Fe}^{3+}_{\text{B}} + 3\text{CuO} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Cu}^{2+}_{\text{B}}$. Os catalisadores mostraram comportamento superparamagnético ou substancial superparamagnético. Em temperaturas de calcinação mais altas, a atividade do catalisador foi menor e a lixiviação de íons Cu diminuiu acentuadamente. Não houve lixiviação de íons Fe com nenhum catalisador. O catalisador preparado mostrou melhor desempenho catalítico do que uma CuFe_2O_4 comercial. Os íons Cu lixiviados agiram como catalisadores homogêneos e sua contribuição para o mecanismo de remoção geral foi examinada. O Cu_2O presente nos catalisadores preparados deu apenas uma pequena contribuição para sua atividade. Finalmente, a reutilização de vários catalisadores foi estudada através da realização de diferentes ciclos catalíticos.

Roonasi e Mazinani (2017) transformaram ferrita de bário e carvão ativado em um compósito para serem usados como fotocatalisadores na descoloração de corantes orgânicos. As amostras de compósito sintético e BaFe_2O_4 pura foram caracterizadas com diferentes técnicas. Os estudos de adsorção revelaram que o comportamento de adsorção segue o modelo de adsorção de Langmuir e a adsorção é favorável em todas as concentrações estudadas. Um composto mais eficiente foi obtido quando a temperatura sintética aumentou de 700 °C para 1000 °C. Além disso, os autores observaram que a degradação aumenta com o aumento da carga de catalisador de 1 a 10 g/L e particularmente com o aumento da intensidade de irradiação de 3500 a 26.000 lx, sugerindo que uma reação fotoquímica realmente ocorre. Uma comparação entre o compósito e a BaFe_2O_4 pura mostrou que o carvão ativado na estrutura do compósito aumenta a atividade fotocatalítica. A maior atividade do compósito em comparação à ferrita pura foi atribuída a uma maior afinidade de adsorção do compósito por corantes orgânicos, levando a uma sinergia entre carvão ativado e ferrita na atividade fotocatalítica do compósito. O composto sintético foi considerado um fotocatalisador eficaz e reutilizável contra corantes orgânicos.

Kiran e Sumathi (2017) sintetizaram por combustão e por co-precipitação nanopartículas de ferrita de cobalto e ferrite de cobalto substituídas por bismuto (CoFe_2O_4 com $x = 0; 0,1$). Os resultados do padrão de DRX em pó mostraram um aumento no parâmetro da rede e uma diminuição no tamanho das partículas da CoFe_2O_4 pela substituição do Bi. A atividade catalítica de nanopartículas de CoFe_2O_4 pura e substituídas por Bi foi comparada para a redução de 4-nitrofenol a 4-aminofenol usando NaBH_4 como agente redutor.

Padmapriya et al. (2016) sintetizaram nanopartículas de espinélio $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,0$ a $1,0$) com sucesso por um método simples de combustão por micro-ondas (MCM), usando nitratos metálicos como matéria-prima e glicina como combustível. As análises de DRX em pó e EDX confirmaram a formação da fase pura de ferritas de espinélio. As análises HR-SEM e HR-TEM confirmaram a formação da morfologia de partículas semelhantes a esferas das amostras com menor aglomeração. A análise VSM mostrou claramente a natureza

superparamagnética e ferromagnética das amostras. O valor M_s é 3,851 emu/g para a amostra de ZnFe_2O_4 não dopada e aumentou com o aumento do teor de Ni. A degradação fotocatalítica (PCD) do corante azul de metileno (MB) utilizando as amostras foi realizada e observou-se bons resultados de PCD.

Roonasi e Nezhad (2016) objetivaram compreender e avaliar o efeito de especificações estruturais nas propriedades catalíticas de várias nanopartículas de ferrita como catalisadores heterogêneos do tipo Fenton. Assim, um número de catalisadores sintéticos M-ferrita (onde M = Zn, Mn, Fe e Cu) foram comparados quanto à eficiência contra a remoção de fenol na presença de peróxido de hidrogênio. Verificou-se que a CuFe_2O_4 é mais ativa que as demais ferritas estudadas para eliminação de fenol em pH neutro. O efeito do pH foi estudado nos valores de pH 3, 6 e 10, enquanto a maior taxa de remoção de fenol sobre o catalisador CuFe_2O_4 foi observada em pH 6. O estudo do efeito de diferentes parâmetros e propriedades do catalisador na taxa de reação sugeriu que a geração de radicais hidroxila não é o único fator para controlar a taxa de reação, mas os papéis da adsorção superficial dos poluentes e as especificações do catalisador também são significativos. Além disso, de acordo com trabalhos anteriores, concluiu-se que o número de sítios de superfície ativos está relacionado ao número de grupos hidroxila de superfície, o que resulta em maior adsorção superficial e ativação de peróxido de hidrogênio.

Jeong et al. (2015) utilizaram catalisadores de ferrita espinélio (MFe_2O_4) (M = Ni, Co, Fe ou Cu) integrados com alumina (Al_2O_3) mesoporosa para a reação deslocamento água-gás (WGS) de alta temperatura. Entre esses catalisadores, CuFe_2O_4 integrada à Al_2O_3 mesoporosa apresenta um desempenho excepcional. Para otimizar a razão Cu/Fe no catalisador de CuFe_2O_4 , foram preparados diferentes catalisadores $\text{Cu}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4\text{-MA}$ (x = 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ou 2,5) variando a razão molar de Cu/Fe. Dos vários catalisadores de Cu/Fe, a proporção molar de 1:1 exibiu a maior conversão de CO (84%) e 100% de seletividade para CO_2 em um GHSV muito alto de 42.000 h^{-1} . O desempenho aprimorado do catalisador está correlacionado com sua redutibilidade mais fácil.

Zhang et al (2015) reportaram que os estudos em catálise de ozonização apresentam uma tendência no desenvolvimento de processos avançados de oxidação (AOPs) aplicados ao tratamento de águas residuais. Catalisadores de ferrita de zinco (ZnFe_2O_4 , ZFO) foram sintetizados hidrotermicamente (ZFO-H) e usando o método citrato sol-gel (ZFO-C). Os objetivos deste estudo incluíram examinar o desempenho dos catalisadores na oxidação de fenol e poluentes em águas residuais de coque tratadas biologicamente (BTCW), em comparação à ozonização não catalítica, e avaliar a cinética da reação de ozonização. Os resultados experimentais mostraram que o catalisador ZFO-H acelera a degradação do fenol por cerca de 1,5 vezes em comparação com a ozonização não catalítica. A atividade catalítica do ZFO-H superou a do ZFO-C na remoção de fenol, atribuída à maior área de superfície de contato e maior densidade do grupo hidroxila da superfície. A maior atividade catalítica do ZFO-H também foi confirmada pela capacidade de decompor o ozônio e gerar radicais hidroxila (OH). A presença de catalisadores também leva a uma maior eficiência de mineralização dos poluentes do BTCW em comparação à ozonização não catalítica. O desempenho dos catalisadores é determinado principalmente pelo método de síntese que define as propriedades da superfície.

Rezlescu et al. (2014) prepararam ferritas espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sc}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ (x = 0, 0,05, 0,1 e 0,2) nanografadas pelo método de autocombustão sol-gel e tratamento térmico a 900 °C por 4 h. As propriedades catalíticas dos nanopós de ferrita foram testadas na combustão catalítica de acetona, propano e benzeno. Os resultados revelaram que a substituição parcial de íons Fe^{3+} por íons Sc^{3+} nos sítios octaédricos da estrutura espinélio $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tem um efeito favorável na atividade catalítica dessa ferrita. A composição $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sc}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ foi o

catalisador mais ativo e pode ser um bom candidato para a combustão catalítica de propano e acetona a temperaturas moderadas. A conversão de acetona sobre este catalisador excede 90% a 400 °C. O aprimoramento da atividade catalítica das ferritas Ni-Co dopadas com Sc pode ser atribuído a tamanhos menores de cristalitos (35 a 39 nm), maiores áreas específicas de superfície (29 a 32 m²/g) e a presença de cátions Sc na estrutura do espinélio.

Lin et al. (2014) investigaram as propriedades catalíticas da ferrita CuFe_2O_4 modificada com ZnO na reação deslocamento água-gás (WGS) em que foram avaliadas entre 250 e 400 °C. O $\text{Zn}_{2,5}\text{-Cu/Fe}$ (modificado por 2,5% de ZnO) apresentou alta atividade catalítica. Foi demonstrado que a introdução de quantidades adequadas de ZnO transformou a CuFe_2O_4 da fase cristalina tetraédrica em cúbica, aumentou a redutibilidade do CuFe_2O_4 e aumentou a quantidade de sítios básicos fracos e médios. Como consequência, a interação entre espécies de cobre e ferro foi melhorada e a atividade catalítica foi aumentada.

Singh, Shendage e Nagarkar (2013) sintetizaram um catalisador sólido superparamagnético Pd- ZnFe_2O_4 carregando espécies de Pd em nanopartículas de ferrita de zinco. Excelente rendimento dos produtos, reutilização e processamento descomplicado tornam este catalisador eficiente para reações de acoplamento C-C e C-O. O bom rendimento dos produtos, a fácil separação e a lixiviação desprezível de Pd da superfície do catalisador confirmam a verdadeira heterogeneidade nessas reações catalíticas.

Mahmoodi (2013) sintetizaram nanopartículas da ferrita magnética ZnFe_2O_4 e sua capacidade de degradação de corantes fotocatalíticos de águas residuais coloridas foi estudada. O vermelho reativo 198 (RR198) e o vermelho reativo 120 (RR120) foram utilizados como corantes modelo. A degradação do corante fotocatalítico por ZnFe_2O_4 foi estudada por espectrofotômetro UV-vis e cromatografia iônica (IC). Foram avaliados os efeitos da dosagem de ZnFe_2O_4 , concentração inicial de corante e sal na degradação do corante. Os ânions de formato, acetato e oxalato foram detectados como intermediário alifático dominante. Os ânions inorgânicos (ânions nitrato e sulfato) foram detectados como produtos de mineralização de corantes. Os resultados indicaram que o ZnFe_2O_4 poderia ser usado como um fotocatalisador magnético para degradar corantes de águas residuais coloridas.

Wilson et al. (2012) prepararam $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ pela técnica hidrotérmica, com objetivo de produzir um material fácil de preparar, leve, estável, disperso e magneticamente separável, a fim de testar na fotocatalise na degradação de MB (azul de metileno) expostos a luz UV. Na análise de DRX foi possível perceber com nitidez que conforme ZnO foi sendo inserido na estrutura da ferrita, o composto tornou-se mais cristalino. O MET revelou partículas dos compostos com tamanho que variaram de 390 nm (CoFe_2O_4) a 752 nm ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ tipo C). O resultado da fotocatalise foi promissor, visto que o material pode ser utilizado em tratamentos de águas residuais e ainda o catalisador pode ser recuperado magneticamente. O resultado do teste fotocatalítico apresentou pico máximo de absorção de 298 nm por 60 min para o composto $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ tipo C.

Jadhav et al. (2012) sintetizaram ferrita de zinco (ZnFe_2O_4) pelo método de co-precipitação, com objetivo de testar a influência da modificação de vários parâmetros, como temperatura de reação, estequiometria, substrato e carga do catalisador na efetividade catalítica, na conversão do beta-pineno. Nos testes catalíticos o catalisador se mostrou promissor, visto que além de conversões de 70% de beta-pineno, o catalisador pôde ser recuperado magneticamente e testado outras quatro vezes, mantendo-se ativo em todas elas.

Jadhav et al. (2011) estudaram a atividade fotocatalítica do pó de ferrita de zinco para a degradação de metil-laranja sob luz UV de irradiação. O fotocatalisador de ZnFe_2O_4 , foi sintetizado usando o método de co-precipitação em condições estequiométricas. De acordo com os resultados, as nanopartículas de ZnFe_2O_4 recicláveis exibiram boa atividade para a

fotodegradação do metil-laranja sob luz UV de irradiação. A atividade fotocatalítica diminuiu com o aumento da temperatura de sinterização devido à diminuição da área de superfície, resultantes do aumento do tamanho de cristalito. A amostra sinterizada a 500°C e irradiada por 60 minutos apresentou uma decomposição de até 75%.

Hankare et al. (2011) sintetizaram por um processo químico úmido em várias etapas o nanocompósito de $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ magneticamente separável com uma camada intermediária de alumina. Os espectros de absorção UV-vis mostram um desvio vermelho das bordas de absorção para os sistemas compostos em comparação com o TiO_2 monofásico. As medições magnéticas indicam que o ZnFe_2O_4 é ferromagnético à temperatura ambiente com baixa coercividade quando o campo aplicado é baixo, típico de materiais magnéticos macios. Os estudos de atividade fotocatalítica para degradação do vermelho de metila e azul de timol indicam uma atividade aprimorada para os compósitos quando o intercalar de alumina está presente entre TiO_2 e ZnFe_2O_4 . Quando o Pd é usado como co-catalisador no $\text{TiO}_2\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$, é observada uma atividade aprimorada, comparável à do $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$. O presente estudo leva a um novo resultado de que um intercalar isolante como a alumina pode aumentar a atividade fotocatalítica de ferritas revestidas com TiO_2 tanto quanto a de um cocatalisador de metal nobre como o Pd. A atividade fotocatalítica aprimorada de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$ é atribuída à diminuição da migração de portadores de carga fotogerados para a camada de ZnFe_2O_4 e devido ao aumento da adsorção dos reagentes na superfície de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnFe}_2\text{O}_4$.

Isto posto, percebe-se a variedade de sistemas óxidos e as múltiplas possíveis aplicações catalíticas. No entanto, fica evidente a sua grande aplicação na fotocatálise. Assim, conscientes de que a grande vantagem dos sistemas de ferritas aplicados em processos catalíticos está relacionada a importante possibilidade de superar as dificuldades associadas e relativas ao uso de catalisadores convencionais, pois os sólidos homogêneos comerciais na indústria de produção de biodiesel possuem dificuldades de separação e favorecem severa corrosão, o que leva ao incremento dos custos de produção e manutenção, e também diante do fato de que os biocombustíveis estão ganhando atenção como uma notável solução para a crescente demanda de combustíveis fósseis, que têm estimativas de esgotando, e além disso, é fonte agressiva de poluição e contaminação ambiental, também nesta última década, a literatura vem reportando um importante campo de aplicação das ferritas, que é o seu uso na catálise heterogênea para produção de biocombustível.

3.1 Ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Um Potencial *Insight* para Produção de Biodiesel Comercial

As reservas limitadas de combustíveis fósseis e o aquecimento global causados por emissões excessivas de dióxido de carbono têm desencadeado pesquisas globais sobre fontes alternativas e sustentáveis de energia (Raota et al., 2022; Dantas et al., 2021). A segurança energética e a sustentabilidade são, inegavelmente, as principais preocupações no combate às mudanças climáticas. Embora um apelo imediato por energia totalmente verde e renovável pareça impossível devido às enormes implicações financeiras e à estrutura de energia de apoio inadequada, uma alternativa aos combustíveis fósseis precisa ser estabelecida (Mohammad et al., 2021).

Assim, levando em consideração os contundentes fatos supracitados, bem como ao observar a lacuna ainda existente na exploração acadêmica na área específica da catálise heterogênea quando voltada ao campo da produção de biocombustíveis, notou-se a viabilidade de elaborar e desenvolver este capítulo com ênfase na aplicação da ferrita Ni-Zn, como um nanocatalisador magnético e ativo, para as reações químicas de produção de biodiesel, sendo esta uma inovadora aplicação, uma vez que até o presente momento não tem-

se ainda largamente difundido estes relatos quando levado em consideração o diferencial pioneiro da produção desse importante nanomaterial cerâmico por reação de combustão em plataforma piloto, o que evidencia uma oportuna e acertada chance para a sua produção em escala industrial.

No campo da catálise para produção de biodiesel, especialmente o Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UAEMA/UFCG vem avaliando o uso de diferentes composições de óxidos nos processos químicos de esterificação e transesterificação vias rota metálica e etílica para produção em bancada desse biocombustível a partir de oleaginosas e matérias-primas graxas de baixo custo. Em particular, alguns trabalhos merecem destaque, dentre os quais cita-se: NiAl_2O_4 (Leal et al., 2010, Leal et al., 2011), ZnAl_2O_4 (Leal et al., 2012; Feitosa et al., 2012a; Leal, 2013), ZnAl_2O_4 impregnado com CuO e KI (Feitosa, 2011), $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ (Feitosa et al., 2012b), $\text{NiCuZnFe}_2\text{O}_4$ (Dantas et al., 2011; Dantas, 2012; Dantas et al., 2013, Dantas et al., 2017), ZrO_2 (Silva et al., 2015), NiO suportado em Al_2O_3 (Freitas et al., 2019), $\text{KOH/Al}_2\text{O}_3$ (Simões et al., 2020), NiFe_2O_4 dopada com Zn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} (Barbosa et al., 2019), NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 (Dantas et al., 2012), ZnFe_2O_4 (Mapossa et al., 2015), $\text{NiZnFe}_2\text{O}_4$ (Dantas, 2012; Dantas et al., 2014; Dantas et al., 2015; Dantas, 2016; Mapossa et al., 2017; Silva et al., 2017; Dantas e Costa, 2019; Dantas et al., 2020; Mapossa, Dantas e Costa, 2020; Farias et al., 2020; Dantas et al., 2021). Os autores buscam vantagens como a possibilidade de separação e consequente reutilização do catalisador e a simplificação dos processos executados nas reações químicas, pois os catalisadores heterogêneos são facilmente removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes. Os resultados alcançados pelo grupo demonstram potencial viabilidade na utilização de muitos óxidos na catálise heterogênea, sintetizados via reação de combustão, para produção de biodiesel.

Especialmente em relação as ferritas, além das diversas áreas de aplicabilidade, devido estes tipos de materiais nanoestruturados apresentarem diferenciado comportamento da matéria nestas dimensões, eles se destacam também na catálise pela possibilidade de fácil remoção, e porque a presença de metais na estrutura desses materiais atua como sítios ativos nas reações químicas, além do fato de que apresentam alta área de superfície.

Na catálise heterogênea, uma elevada área superficial acarreta uma maior interação na interface catalisador/reagentes, promovendo uma maior efetividade na ação catalítica. A formação de aglomerados friáveis, ou seja, que são de fácil desaglomeração, acontece devido a formação de nanopartículas durante o seu processo de obtenção. Entretanto, a formação de aglomerados e/ou agregados duros reduz a área de superfície, de forma que altera o tipo e o volume de poros interpartícula. Em situações em que se deseja um aumento maior de superfície, pode-se utilizar um processo de moagem, o que possibilita a diminuição do tamanho dos aglomerados e/ou agregados, podendo ser efetivo na desaglomeração das partículas e/ou na maior uniformidade desses, o que leva a um aumento da área superficial específica.

Neste contexto, o meio heterogêneo com o uso de catalisadores magnéticos propicia algumas vantagens como a fácil separação do catalisador do meio após a reação, possibilidade de reutilização, seletividade e obtenção de produtos e coprodutos de maior pureza, em que no caso deste último, ainda pode agregar valor ao produto final e viabilizar o processo. Desta forma, o desenvolvimento de processos químicos inovadores com base neste tipo de materiais pode trazer novas projeções para o avanço da tecnologia, e assim superar as dificuldades associadas e relativas ao uso dos catalisadores convencionais a nível industrial. Uma grande e importante motivação é também o desenvolvimento de um material inédito na área de catálise que viabilize uma produção de biodiesel mais barata e mais sustentável, como a ferrita de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, objeto de estudo deste Capítulo e que foi intensivamente estudada,

Capítulo 2 - *Insight* para Ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como uma Potencial Aplicação na Produção de Biodiesel Comercial

caracterizada e testada por Dantas (2012; 2016). Neste último, comprovou-se pioneiramente a eficácia da reprodutibilidade das reações por combustão em bateladas dessa ferrita como catalisador magneticamente recuperável, desde pequena a grande escala, de nanopartículas $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, além disso, atestou-se por importantes vias de caracterizações de materiais, as adequadas propriedades obtidas e, também, a qualidade do produto final para catalisar reações químicas como a transesterificação e a esterificação de variadas oleaginosas e matérias-primas residuárias graxas de baixo custo e alta acidez, como óleo de cozinha usado e gordura de abatedouro, para produção de biodiesel (Dantas et al., 2020; 2021), e mostraram-se promissoras para, a partir daí, obter-se também biocombustíveis *drop-in* mediante processos adicionais de hidrogenação (Dantas et al., 2019), o que contribui fortemente para as iniciativas de descarbonização.

A iniciativa praticada por meio de tais estudos com foco na ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ como um nanocatalisador ativo e magneticamente recuperável, visa contribuir com o desenvolvimento sustentável e com os objetivos de descarbonização da atmosfera, pois busca por alternativas que viabilizem a redução de custos e que contribuam apoiando processos de produção mais sustentáveis e resilientes, além de produtos comerciais com capacidade de ciclo de vida inerente, e que, somado ao aproveitamento de resíduos e/ou rejeitos, são vias que oferecem mais vantagens ainda (Dantas et al., 2021); objetivos tais que, estão alinhados e apoiam importantes políticas públicas brasileiras como o RenovaBio, Rota 2030 e Combustível do Futuro, bem como importantes órgãos mundiais como a *Food and Agriculture Organization* – FAO e o *World Resource Institute*. Outrossim, considerando as boas especificações obtidas para este nanomaterial cerâmico quando produzido por reação de combustão, é também possível ser testado em outras importantes e inovadoras aplicações.

Na Figura 4 está metodologicamente ilustrado o esquema reacional utilizado para sintetizar a ferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reação de combustão em *scale-up* de produção, bem como a sua utilização na produção de biodiesel.



Figura 4. Esquema sequencial do processo de síntese das nanopartículas Ni-Zn de por reação de combustão em plataforma piloto de produção, e sua aplicação como nanocatalisador magnético na produção de biodiesel. **Fonte:** Dantas et al. (2021).

Os testes catalíticos foram realizados utilizando amostras da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ oriundas da síntese por reação de combustão em três recipientes de aço inox, as quais foram nomeadas PM, MM e GM. As condições reacionais otimizadas foram em razão molar óleo:álcool igual a 1:15 e 3% de catalisador, sob temperatura de 180°C durante 1 h, cujos resultados estão representados graficamente na Figura 5.

Observa-se que ambas as rotas avaliadas, metílica e etílica, apresentaram excelentes resultados para as amostras PM, MM e GM, cujas conversões foram respectivamente de $99,54 \pm 0,16\%$; $97,50 \pm 0,34\%$ e $99,08 \pm 0,10\%$ na rota metílica, e de $98,59 \pm 0,13\%$; $96,70 \pm 0,54\%$ e $98,38 \pm 0,18\%$ na rota etílica. Desta forma, levando em consideração os testes em branco, fica evidenciado a forte influência que a presença dos nanocatalisadores impuseram na conversão do óleo de soja (em condições residuárias) em ésteres, expressando o seu alto desempenho para a produção de biodiesel.

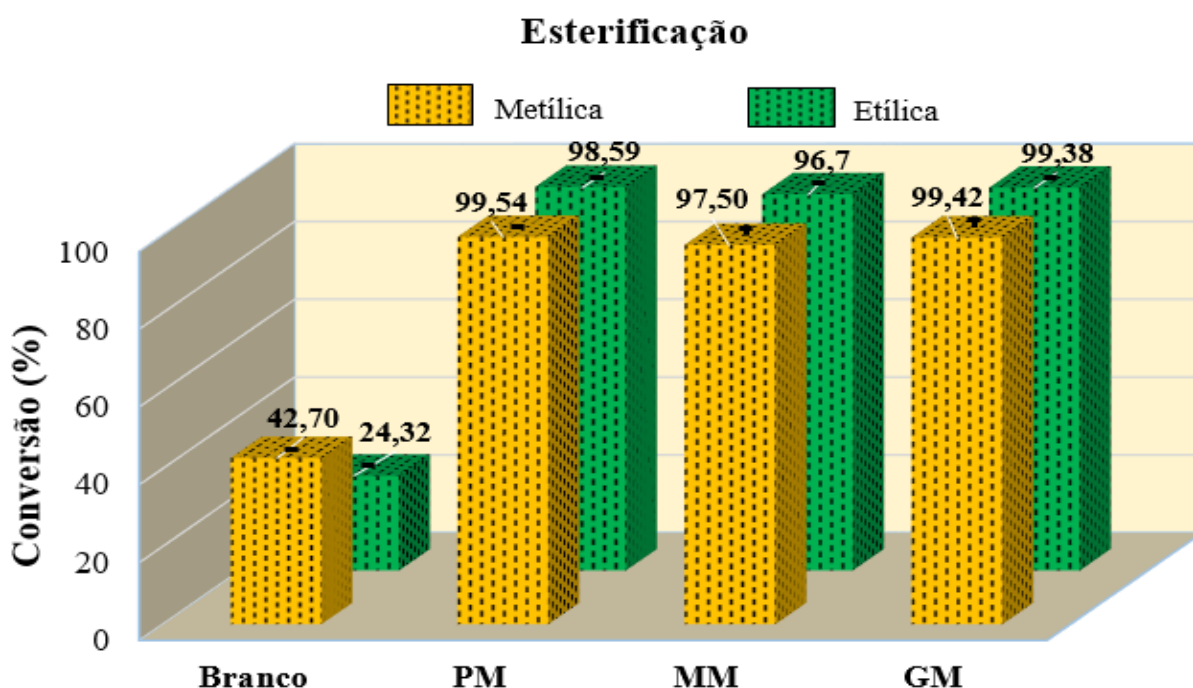


Figura 5. Resultados dos testes catalíticos para as amostras de $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na esterificação metílica e etílica **Fonte:** Dantas et al. (2020).

Assim, os resultados obtidos de conversão, que foram todos acima do limite mínimo exigido para uso do biodiesel comercialmente, que é de 96,50%, validam ambas as rotas como promissoras. Entretanto, deve-se ressaltar que a escolha, bem como os cuidados com os limites ou a quantidade de álcool que participam das reações, devem ser criteriosamente analisados, isto porque, o sistema de recuperação do álcool não reagido é uma variável importante na produção do biodiesel no momento de decidir que rota utilizar. Por exemplo, na rota etílica a recuperação do etanol torna este processo mais caro em questão de consumo de energia em detrimento da rota metílica, devido a etapa de desidratação do etanol para poder ser retornado à reação. Além do mais, conforme Lora e Venturini (2012), o etanol deve ser completamente anidro, porque qualquer presença de água numa representação que seja maior

do que 2% pode fazer com que a reação química se inverta, e também pode ocorrer a quebra molecular dos triacilglicerídeos.

Os excelentes resultados obtidos podem também ser atribuídos as características texturais e morfológicas apresentadas por estes materiais, que possuem elevadas áreas de superfície, composta por mesoporos e com presença de sítios ácidos ativos, o que culminou para os altos valores de conversão, porque tais características são estruturas propícias para ocorrência da catálise. As reações utilizando os nanocatalisadores PM e GM apresentaram maiores conversões que as reações com o MM, isto possivelmente pode estar relacionado com suas respectivas áreas de superfície também maiores, tendo em vista que é um parâmetro crucial em catálise, pois é nela que toda reação se processa, bem como com o tipo e a quantidade de sítios ácidos ativos presentes nas nanopartículas.

Então, dos resultados obtidos, fica evidenciado que se pode mediante a reação de combustão, partir da produção de menor escala para uma maior, sem que sejam constatados nenhum prejuízo na estrutura destes materiais para aplicação em catálise no ramo da produção de biodiesel. Inclusive, as conversões apresentadas colocam os produtos obtidos acima do limite mínimo de qualidade exigida por lei para utilização do biodiesel em motores do ciclo diesel, comprovando a grande eficácia que as nanopartículas da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pode oferecer para catalisar as reações de produção do biodiesel, inclusive até à nível industrial.

Ademais, o tipo e a quantidade que compõem as espécies da mistura para obtenção do biodiesel, tais como, óleo, álcool e catalisador, estão intimamente relacionadas às variáveis independentes como o tempo, a temperatura e a agitação, logo, as propriedades do produto final são fortemente influenciadas pelas condições reacionais envolvidas. Vale aqui ressaltar, que outras especificações de qualidade, além da conversão dos triacilglicerídeos em ésteres (que está dentro dos padrões estabelecidos por legislação vigente), devem ser atendidas como critérios para aplicação deste biodiesel a nível industrial, tais como viscosidade, densidade, índice de acidez e iodo, inflamabilidade, peróxidos, entre outras. Dentre as especificações do biodiesel obtido, o índice de acidez e iodo, viscosidade e densidade, foram verificados e constam dentro das especificações aplicáveis aos padrões de qualidade comercial, regidos pela ANP, ASTM e EN.

3.1.1 Testes de Reutilização da Ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na Produção de Biodiesel

Na Figura 6 está ilustrado a excelente resposta magnética da amostra GM, sintetizada em escala piloto de 200g/batelada, onde as suas nanopartículas envolvidas num meio reacional oleoso, responde prontamente aos estímulos de um campo magnético externo (ímã de neodímio). Isto facilita a recuperação após cada reação, além de ser um método simples, rápido e eficiente. A propriedade magnética contribuiu efetivamente para evitar a perda das nanopartículas e aumentar a sua taxa de recuperação durante o processo de separação, pois normalmente estes materiais são separados do meio reacional mediante intensas etapas de filtração e/ou centrifugação, assim, muita investigação tem sido dedicada ao desenvolvimento de nanopartículas magnéticas que são facilmente separáveis, e este trabalho não só efetiva esta investigação, como também o faz com o diferencial da obtenção desses tipos de materiais com características altamente nanométricas e em escala piloto.



Figura 6. Resposta magnética das nanopartículas da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ em um meio pós-reacional e frente ao estímulo de um ímã de neodímio. **Fonte:** Dantas (2016); Dantas et al. (2020).

As nanopartículas foram reutilizadas nas reações de esterificação metílica, sob as condições otimizadas. Os resultados de conversões obtidos na reutilização estão ilustrados na Figura 7.

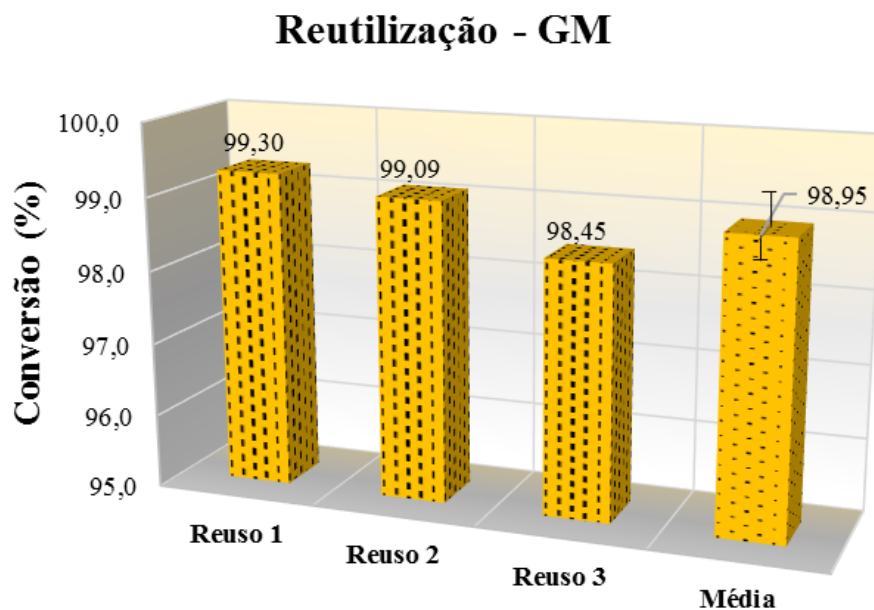


Figura 7. Resultados dos testes de reuso para a amostra GM, na esterificação metílica. **Fonte:** Dantas et al. (2020).

Após a primeira utilização, as nanopartículas da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ passaram por mais 3 ciclos de reutilizações, em que não foi constatado perda significativa de eficiência na atividade catalítica, apresentando conversão média ainda alta de $98,95 \pm 0,44\%$. Por conseguinte, este material como sintetizado é economicamente viável para uma prática aplicação do ponto de vista industrial. Para mais detalhes da síntese, caracterização e aplicação catalítica da ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, recomenda-se recorrer aos trabalhos [Dantas (2012), Dantas (2016), Dantas e Costa (2019), Dantas et al. (2020) e Dantas et al. (2021)] que reúnem de forma pioneira as publicações originais dessa ferrita como catalisador magneticamente recuperável na produção de biodiesel, visando os fins comerciais.

Em face disso, foi realizado uma pesquisa com buscas no *Elsevier* banco de dados - *Science Direct*, usando o termo *ferrites and catalyst*, para demonstrar especialmente o uso de ferritas na vasta área da catálise heterogênea e nos diversos campos de aplicações dessa grande área, sendo que para o ano de 2020 foi encontrado um total de 9.063 publicações. No entanto, refinando a busca para as aplicações específicas na produção de biocombustíveis, esse quantitativo caiu em mais de 97%, pois foi obtido um total de apenas 266 publicações em 2020. E, para especialmente a produção de biodiesel, há também uma redução mais significativa ainda, com um total de 216 publicações em 2020. Quando a busca foi realizada utilizando particularmente a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para produção de biodiesel, o quantitativo, em 2020, foi de apenas 3 publicações, inclusive de autoria dos pesquisadores do grupo de catálise do LabSMaC.

Quando da realização da mesma pesquisa citada anteriormente, considerado agora até o início do mês de agosto deste presente ano de 2021, tem-se que, para o termo *ferrites and Catalyst* foram encontrados um total de 10,863 resultados. No refinamento da busca para as aplicações específicas das ferritas na produção de biocombustíveis, esse quantitativo caiu em cerca de 95%, pois foi obtido um total de apenas 520 resultados até o início do mês de agosto de 2021. E, especialmente em relação a produção de biodiesel, existe ainda uma maior redução, apresentando um total de 370 resultados até o início do mês de agosto deste corrente ano de 2021. Quando a busca foi realizada utilizando particularmente a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para produção de biodiesel, considerando desta vez também a *wiley platforms*, e quando investigada as publicações, o quantitativo foi de apenas 5 resultados, os quais são de autoria dos pesquisadores do grupo de catálise do LabSMaC.

De acordo com a busca por “termos” ou “palavras-chave”, pode-se inferir que os estudos da aplicação das ferritas na área da catálise heterogênea no campo da produção de biodiesel, está em seu estágio inicial. Assim, é possível estimar que as pesquisas neste campo tendem a despontar como um potencial avanço científico, uma vez que possibilita a inclusão de catalisadores sólidos com propriedades magnéticas para substituição daqueles que proporcionam muitos impactos negativos ao meio ambiente, que são de difícil separação e que não são reaproveitáveis. Com efeito, a recuperação eficaz e a reutilização de nanopartículas por meio de métodos eficientes em termos energéticos e de baixo custo, é um importante tópico de investigação no campo da catálise para biodiesel, sendo que a vantagem marcante desse tipo de material seria a sua reciclagem (reutilização), com o mínimo possível de resíduos, ou seja, o reuso do catalisador com manutenção do seu poder catalítico para induzir as reações no sentido dos produtos favorecendo as altas conversões, e, desta forma, atendendo uma boa parcela dos critérios requeridos da química verde.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os espinélios possuem estrutura cristalina tipo AB_2O_4 , onde A é um cátion de metal bivalente em um local tetraédrico e B é um cátion de metal trivalente em um local octaédrico, da estrutura cúbica. Esse tipo de estrutura, dentre outras positivas possibilidades, permite a combinação de diferentes íons para fabricação de materiais com propriedades somadas para diversas aplicações. Pode-se inferir a partir da abordagem sobre as ferritas espinélios, que esses tipos de materiais cerâmicos são notadamente requeridos na catálise heterogênea. No campo da produção de biodiesel, nos últimos anos a escolha adequada de matéria-prima e o catalisador tem sido visto como um ponto crítico para a determinação do custo da produção desse importante biocombustível nas refinarias. Assim, especialmente a ferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ poderá ser aplicada comercialmente com sucesso também nesse campo, porque os expressivos benefícios ultrapassaram os métodos tradicionais, uma vez que pode ser produzida por reação de combustão com simplicidade, praticidade e sem as onerações vinculadas ao processo tradicional de sua produção. Além disso, essa ferrita tem versátil desenvoltura em relação a tempo de reação e rendimentos na produção de biodiesel, possui boa estabilidade química e térmica, o que previne que se degrade durante as reações e são de fácil recuperação para reutilização. Como em qualquer outro projeto de engenharia, as refinarias para a produção de biodiesel dependem, por exemplo, das condições de funcionamento, das forças de mercado que caracterizam a inflação, de fatores de depreciação e das variações nos custos de equipamentos e produção, que são quesitos cruciais ligados a questões operacionais, financeiras e de gestão frente aos desafios presentes na cadeia de produção de biodiesel. Desta forma, os resultados apresentados no *case* das nanopartículas PM, MM e GM expressam grandes perspectivas para, somado a outras variáveis, atingir metas de gargalo na produção de biocombustível e, eventualmente, oferecer medidas adicionais de desempenho que são necessárias para potenciais investidores, governos, engenheiros e outras partes interessadas, a fim de garantir a segurança das instalações de refinarias e o seu custo-benefício. Portanto, espera-se dentro dos *insights* relatados sobre as ferritas, juntamente com a sua excelente atuação no campo da catálise para produção de biodiesel, motivar e estimular intuitivamente uma metodologia acertada para o avanço nesse importante campo a nível global.

REFERÊNCIAS

- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Resolução ANP no 42, de 24.11.2004. Regulamento Técnico ANP, 2004.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Resolução no 7, de 19/03/2008. Regulamento Técnico ANP, 2008a.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Resolução no 25, de 2.9.2008, 2008b.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Resolução no 30, de 06/08/2013. Regulamento Técnico ANP, 2013.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasil. Resolução no 51, de 25/11/2015. Regulamento Técnico ANP, 2015. Disponível em: <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>>. Acesso em: 12 jul. 2019.

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Superintendência de Refino, Processamento de Gás Natural e Produção de Biocombustíveis. Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 01 ago. 2019.

ASTM. D445-Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). EUA, 2006. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D445.htm>>.

ASTM. D6751 - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. EUA, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6751>>.

Abraime, B.; Maalam, K. El.; Fkhar, L.; Mahmoud, A.; Boschini, F.; Benyoussef, A.; Hamedoun, M.; Hlil, E. K.; Ali, M. Ait.; Kenz, A. El.; Mounkachi, O. Influence of synthesis methods with low annealing temperature on the structural and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanopowders for permanent magnet application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 500, p. 166416, 2020.

Albuquerque, A.S.; Ardisson, J.D.; Macedo, W.A.A.; López, J.L.; Paniago, R.; Persiano, A.I.C. Structure and magnetic properties of nanostructured Ni-ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 226-230, p. 1379-1381, 2001.

Anantharaman, M.R.; Malini, K.A.; Sindhu, S.; Mohammed, E.M.; Date, S.K.; Kulkarni, S.D.; Joy, P.A.; Purian, P. Tailoring magnetic and dielectrics properties of rubber ferrite composites containing mixed ferrites. *Bulletin of Materials Science*, n. 6, v. 24, p. 623-631, 2001.

Barbosa, D.C.; Silva, A.L.; Farias, A.F.F.; Dantas, J.; Costa, A.C.F.M.; Meneghetti, S.M.P. Avaliação Catalítica de Cerâmicas Magnéticas NiFe_2O_4 e Dopadas com Zn^{2+} , Co^{2+} e Cu^{2+} para obtenção de Biodiesel. In: *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1ª ed. Belo Horizonte/MG: Poisson, 2019, v. 1, p. 188-203.

Bera, J.; Roy, P.K. Effect of grain size on electromagnetic properties of $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite. *Journal of Physica B: Condensed Matter*, v. 363, p. 128-132, 2005.

Bezerra, M.J.O.S.; Nasar, R.S.; Nasar, M.C.; Rezende, M.C.; Lima, U.R.; Rodrigues, M.K.C. Síntese da Ferrita de MnZn na composição $\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ pelo método dos citratos precursores. In: *17º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Foz do Iguaçu/PR, 2006.

Bhise, B.V.; Dongare, M.B.; Patil S.A.; Sawant, S.R. X-ray infrared and magnetization studies on Mn substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Materials Science Letters*, v. 10, p. 922-924, 1991.

Bragg, W.H. The structure of magnetite and the spinels. *Nature*, v. 95, (2386), 1915, 561, <https://doi.org/10.1038/095561a0>.

Bueno, A.C. Síntese e Caracterização da Ferrita de NiZn dopada com íons metálicos para aplicações em absorvedores de radiações eletromagnéticas. 164f. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2003.

Bueno, A.R.; Gomes, L.C.F.L.; Nóbrega, M.C.S. In: *Anais do 41º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. São Paulo/SP, v. 1, p. 135-138, 1997.

Buschow, K.H.J.; Ferjen, F.H.; Kort, K.D. Rare Earth Permanent Magnet. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 140, p. 9-12, 1995.

Cabral, A.J.O. Síntese de hexaferrita de bário dopada com cobalto-titânio por moagem quimicamente assistida, seguida de calcinação. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 163f. UFRJ, Rio de Janeiro/RJ, 2005.

Cahn, R.W; Haasen, P.; Kramer, E. *Journal Materials Science and Technology – A. Comprehensive Treatment*, “Structure and Properties of Ceramics”. Editor: Michael V. Swain, v. 11, 1993.

Castro, W.S.; Pires, D.S.; Junior, A.A.C.; Corrêa, R.R. Caracterização magnética e dielétrica da hexaferrita de bário. In: *17º Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais - CBECIMat*, Foz do Iguaçu/PR, v. 17, p. 1641-1648, 2006.

Costa, A.C.F.M.; Silva, V.J.; Cornejo, D.R.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Gama, L. Magnetic and structural properties of NiFe_2O_4 ferrite nanopowder doped with Zn^{2+} . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 320, p. 370-372, 2008.

Costa, A.C.F.M. Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 221f, 2002.

Costa, A.C.F.M.; Kiminami, R.H.G.A.; Morelli, M.R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)*. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 14, p. 375-392, 2009.

Costa, A.C.F.M.; Leite, A.M.D.; Ferreira, H.S.; Kiminami, R.H.G.A.; Cava, S.; L. Gama. Brown pigment of the nanopowder spinel ferrite prepared by combustion reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, Issue 10, p. 2033-2037, 2008.

Costa, A.C.F.M.; Morelli, M.R.; Kiminami, R.H.G.A. Microestrutura e propriedades magnéticas de ferritas Ni-Zn-Sm. *Cerâmica*, v. 49, p. 168-173, 2003.

Chatterjee, P.; Chakraborty, A.K. Band-gap engineering of tungsten oxide nanoplates by cobalt ferrite co-catalyst for solar water oxidation. *Optical Materials*, v. 111, 110610, 2021.

Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2016.

Dantas, J. Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas ni-zn dopada com cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel. 2012.127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

Dantas, J.; Costa, A.C.F.M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte/MG: Poisson, Cap. 23, p. 156-185, 2019.

Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 3026-3042, 2020.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Cornejo, D.R.; Costa, A.C.F.M. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, v.191, p. 463-471, 2017.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Silva, Sant'ana, A.; Costa, A.C. F.M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. *Revista Matéria - Rio de Janeiro*, v. 21, p.1080-1093, 2016.

Dantas, J.; Leal, E.; Marçal, V.S.; Pontes, J.R.M.; Costa, A.C.F.M.; Silva, M.C.D. Uso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizado em escala piloto com foco na produção de biocombustível aeronáutico. In: *I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação* (1º Congresso RBQAV 2019). Natal/RN, Brasil, 2019.

Dantas, J.; Santos, J.R.D.; Cunha, R.B.L.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

Dantas, J.; Santos, J.R.D.; Silva, F.N.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M. Study of nanoferrites $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ and $\text{Ni}_{0.1}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 705-711, 2014.

Dantas, J.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M.; Freitas, N.L. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* (REMAP), v. 3, p. 174-179, 2012.

Dantas, J.; Silva, A.S.; Santos, P.T.A.; Santos, J.R.D.; Barbosa, D.C. Meneghetti, S.M.P.; Costa, A.C.F.M. Evaluation of catalyst $\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ on methyl esterification of free fatty acid present in cottonseed oil. In: *Ptech*, 2011.

Dantas, J.; Silva, F.N.; Oliveira, K.R.P.; Silva, A.S.; Costa, A.C.F.M. Evaluation of the processing conditions in the transesterification for biodiesel production using the nanomagnetic catalyst $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Materials Science Forum*, v. 820, p. 113-118, 2015.

Das, I.; Noori, M.T.; Bhowmick, G.D.; Ghangrekar, M.M. Synthesis of bimetallic iron ferrite $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ as a superior catalyst for oxygen reduction reaction to replace noble metal catalysts in microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 43, Issue 41, p. 19196-19205, 2018.

EN - 14214 - Automotive Fuels - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) for Diesel, 2003.

Farias, A.F.; Araújo, D.T.; Silva, A.L.; Leal, E.; Pacheco, J. G.A.; Silva, M.R.; Kiminami, R. H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Evaluation of the catalytic effect of ZnO as a secondary phase in the $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ system and of the stirring mechanism on biodiesel production reaction. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, Issue 6, p. 5788-5799, 2020.

Feitosa, A.C. Síntese e caracterização do ZnAl_2O_4 impregnado com CuO e KI para obtenção de biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2011.

Feitosa, A.C.; Dantas, J.; Barbosa, D.C.; Meneghetti, S.M.P.; Costa, A.C.F.M. Avaliação do desempenho do catalisador ZnAl_2O_4 e $\text{Cu/ZnAl}_2\text{O}_4$ na reação de esterificação de ácidos graxos em biodiesel. In: *56º Congresso Brasileiro de Cerâmica. 1º Congresso Latino-Americano de Cerâmica. IX Brazilian Symposium on Glass and Related Materials*, 2012b.

Feitosa, A.C.; Leal, E.; Barbosa, D.C.; Meneghetti, S.M.P.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Characterization and Efficiency of ZnAl_2O_4 Spinel Synthesized by Combustion Reaction on the Esterification and Transesterification of Soybean Oil. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1919-1924, 2012a.

Freitas, N.L.; Dantas, J.; Costa, A.C.F.M.; Costa, T.K.O.; Ferreira, A.C.F.; Morais, J.R.F. Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida. In: *Engenharia no Século XXI*, 1ª ed., Belo Horizonte/MG: 2019, v. 7, p. 120-128.

Galizia, P.; Baldisserri, C.; Capianni, C.; Galassi, C. Multiple parallel twinning overgrowth in nanostructured dense cobalt ferrite. *Materials and Design*, v. 109, p. 19-26, 2016.

Gama, A.M.; Landgraf, F.J.G.; Gouvêa, D.; Rodrigues, D.; Janasi, S.R. Efeito da calcinação e das condições de sinterização na microestrutura e nas propriedades magnéticas das ferritas Mn-Zn. In: *57º Congresso Anual da ABM – Internacional*, 2003.

Goldman, A. Magnetic ceramics (Ferrites). In: *Engineered material handbook. Metal Park: ASM International*, v. 4, p. 1161-1165, 1991.

Gonchar, A.; Andreev, V.; Letyuk, L.; Shishkanov, A.; Maiorov, V. Problems of increasing of thermostability of highly permeable Ni-Zn ferrites and relative materials for telecommunications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 254-255, p. 544-546, 2003.

Hahn, H.T.; Cahil, R.W.; Musal, H.M. Magnetic loss in the nickel-zinc- iron oxide system. *Journal of Applied Physics*, v. 64, p. 5650-5652, 1988.

Hajlaoui, M.E.; Dhahri, R.; Hnainia, N. Benchaaban, A. Dhahri, E.; Khirouni, K. Conductivity and giant permittivity study of $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite as a function of frequency and temperature. *Royal Society of Chemistry*, v. 9, p. 32395-32402, 2019.

Hankare, P.P.; Patil, R.P.; Jadhav, A.V.; Garadkar, K.M.; Sasikala, R. Enhanced photocatalytic degradation of methyl red and thymol blue using titania-alumina-zinc ferrite nanocomposite. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 107, Issues 3-4, p. 333-339, 2011.

Henderson, C.M.B.; Charnock, J.M.; Plant, D.A. Cation Occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, p. 25, 2007.

Hermosilla, D.; Han, C.; Nadagouda, M.N.; Machala, L.; Gascó, A.; Campo, P.; Dionysiou D.D. Environmentally friendly synthesized and magnetically recoverable designed ferrite photo-catalysts for wastewater treatment applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 381, p. 121-200, 2020.

Hernández-Gómez, P.; Muñoz, J.M.; Valente, M.A.; Graça, M.P.F. Broadband ferromagnetic resonance in Mn-doped Li ferrite nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 112, p. 432-437, 2019.

Hsu, C-S.; Chen, H.M. Developed in-situ X-ray Spectroscopy to Investigate the Catalyst System toward Oxygen Evolution Reaction. *From Latest Research*, v. 22, n. 4, p. 297-305, 2017.

Jadhav, S.D.; Hankare, P.P.; Patil, R.P.; Sasikala, R. Effect of sintering on photocatalytic degradation of methyl orange using zinc ferrite. *Materials Letters*, v. 65, p. 371-373, 2011.

Jadhav, S.V.; Jinka, K.M.; Bajaj, H.C. Nanosized sulfated zinc ferrite as catalyst for the synthesis of nopol and other fine chemicals. *Catalysis Today*, v. 10.1016, p. 01-028, 2012.

Jeong, D-W.; Jha, A.; Jang, W-J.; Han, W-B.; Roh, H-S. Performance of spinel ferrite catalysts integrated with mesoporous Al_2O_3 in the high temperature water-gas shift reaction. *Chemical Engineering Journal*, v. 265, p. 100-109, 2015.

Jun, H.; Mi, Y. Preparation of high - permeability NiCuZn ferrite. *Journal of Zhej lang University Science*, v. 6B, p. 580-583, 2005.

Kiran, V.S.; Sumathi, S. Comparison of catalytic activity of bismuth substituted cobalt ferrite nanoparticles synthesized by combustion and co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 421, p. 113-119, 2017.

Kooti, M.; Noori, M. Synthesis and characterization of nickel ferrite nanoparticles by chemical method. *Indian Journal of Physics*, v. 87, n. 5, p. 431-434, 2013.

Leal, E. Efeito do combustível e da fonte de aquecimento na reação de combustão do ZnAl_2O_4 e avaliação do seu desempenho na produção de biodiesel por transesterificação. 2013. 134f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2013.

Leal, E.; Basílio, S.T.; Dantas, J.; Richa, P.; Lima, R.C.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

Leal, E.; Dantas, B.B.; Neiva, L.S.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Synthesis of ZnAl_2O_4 Catalytic Support by Combustion Reaction Using Different Fuels. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1260-1265, ISSN: 1662-9752, 2012.

Leal, E.; Freitas, N.L.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M.; Lucena, H.L.; Gama, L. NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 1409-1413, 2011.

Leal, E.; Neiva, L.S. Sousa, J-P.L.M.L.; Argolo, F.; Andrade, H.M.C.; Costa, A.C.F.M. Lucianna Gama Evaluation of Glycine Excess over NiAl_2O_4 Catalysts Prepared by Combustion Reaction for Steam Methane Reforming. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 916-921, ISSN: 1662-9752, 2010.

Lin, C.H.; Wang, C.W.; Fu, Y.P. Characterization of Ni-Cu-Zn ferrite prepared from industrial wastes. *Ceramics Internacional*, v. 35, p. 2325-2328, 2009.

- Lin, X-y.; Zhan, Y.; Li, G-l.; Zhan, Y-y.; Chen, C-q.; Yin, L. Catalytic properties of ZnO-modified copper ferrite catalysts in water-gas shift reaction. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, v. 42, Issue 11, p. 1351-1356, 2014.
- Liu, X-M.; Cui, X.; Dastafkan, K.; Wang, H-F.; Tang, C.; Zhao, C.; Chen, A.; He, C.; Han, M.; Zhang, Q. Recent advances in spinel-type electrocatalysts for bifunctional oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Journal of Energy Chemistry*, v. 53, p. 290-302, 2021.
- López-Ramón, M.V.; Álvarez, M.A.; Moreno-Castilla, C.; Fontecha-Cámara, M.A.; Yebra-Rodríguez, A.; Bailón-García, E. Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 511, p. 193-202, 2018.
- Lora, E.E.S.; Venturini, O.J. Biocombustíveis. Rio de Janeiro: *Interciência*, v. 1, 2012.
- Mahmoodi, N.M. Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation. *Materials Research Bulletin*, v. 48, Issue 10, p. 4255-4260, 2013.
- Mapossa, A.B.; Dantas, J.; Costa, A.C.F.M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.
- Mapossa, A.B.; Dantas, J.; Diniz, V.C.S.; Silva, M.R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Síntese e caracterização do ferrospinel $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. *Revista Cerâmica*, v. 63, p. 223-232, 2017.
- Mapossa, A.B.; Dantas, J.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Síntese do ferrospinel ZnFe_2O_4 e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metílica. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos (UFMG)*, v. 10, p. 137-143, 2015.
- Meng, W.; Li, F.; Evans, D.G.; Duan, X. Preparation of magnetic material containing MgFe_2O_4 spinel ferrite from a Mg-Fe (III) layered double hydroxide intercalated by hexacyano ferrate (III) ions. *Journal Materials Chemistry and Physics*, v. 86, n. 1, p. 1-4, 2004.
- Meshram, M.R. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 271, p. 207-214, 2004.
- Meshram, M.R.; Nawal, K.; Agrawal, B.; Sinha, P.S.M. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2009.
- Mirzaee, O.; Shafyei, A.; Golozar, M.A.; Shokrollahi, H. Influence of MoO_3 and V_2O_5 co-doping on the magnetic properties and microstructure of a Ni-Zn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 461, p. 312-315, 2008.
- Mohammad, N.; Ishak, W. W. M.; Mustapa, S. I.; Ayodele, B. V. Natural Gas as a Key Alternative Energy Source in Sustainable Renewable Energy Transition: A Mini Review. *Energy Research*, 2021. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.625023>.

- Narang, S.B.; Pubby, K. Nickel Spinel Ferrites: A Review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, p.167163, 2020.
- Nicolenco, A.; Navarro-Senent, C.; Sort, J. Nanoporous Composites With Converse Magnetoelectric Effects for Energy-Efficient Applications. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2021.
- Nohara, E.L. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtido pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos magnéticos. Tese de Doutorado. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. São José dos Campos–SP, 2003.
- Padmapriya, G.; Manikandan, A.; Krishnasamy, V.; Jaganathan, S.K.; Antony, S.A. Spinel $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 1.0$) nano-photocatalysts: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Molecular Structure*, v. 1119, p. 39-47, 2016.
- Paulo, E.G. Síntese e Caracterização de Ferrita de Níquel e Zinco Nanocristalina por Combustão, para Aplicação em Compósito Elastomérico e Absorvedor de Micro-ondas. 92f. Dissertação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Coppe. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro/RJ, 2006.
- Pessoa, R.C. Estudo das características magnéticas e absorvedoras das ferritas NiZn. Tese de Doutorado em Química, UFRN, Natal/RN, p. 42, 2009.
- Pessoa, R.C.; Lima, U.R.; Oliveira, J.F.; Nasar, R.S.; Nasar, M.C.; Hwang, M.K. Síntese e caracterização de nanoferritas de NiZnMn obtidas via método do citrato precursor. In: *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas – PE, 2008.
- Qu, J.; Che, T.; Shi, L.; Lu, Q.; Qi, S. A novel magnetic silica supported spinel ferrites NiFe_2O_4 catalyst for heterogeneous Fenton-like oxidation of rhodamine B. *Chinese Chemical Letters*, v. 30, Issue 6, p. 1198-1203, 2019.
- Raota, C. S.; Bandeira, M.; Devine, D. M.; Crespo, J. S.; Giovanela, M. Chapter 16 - Sustainable green nanomaterials for potential development in environmental industries. Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications. *Micro and Nano Technologies*, p. 461-510, 2022.
- Rane, K.S.; Verenkar, V.S.M.; Swant, P.Y. Hidrazine method of synthesis of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ use ful in ferrites preparation. Part IV - preparation abd charaterization of magnesium ferrite, MgFe_2O_4 from $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained from hidrazinated iron oxyhydroxides and iron(II) carboxylato-hidrazinates. *Journal of Materials Science Materials Eletronics*, v. 10, p. 133-140, 1999.
- Rao, P.B.; Rao, S.P.S.V.; Rao, K.H. X-ray and magnetic studies of scandium substituted Ni-Zn ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 33, p. 4454-4458, 1997.
- Rezlescu, E.; Sachelarie, L.; Popa, P.D.; Rezlescu, N. Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical Magnetic Properties of Ni-Zn-Me Ferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 36, p. 3962-3967, 2000.
- Rezlescu, N.; Rezlescu, E.; Popa, P.D.; Doroftei, C.; Ignat, M. Scandium substituted nickel-cobalt ferrite nanoparticles for catalyst applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 158-159, p. 70-75, 2014.

Ribeiro, U.L. Síntese e caracterização de nanoferritas à base de níquel-zinco e níquel-cobre-zinco. 135f. Dissertação de Mestrado em Química, UFRN, Natal/RN, 2006.

Rocha, A.K.S.; Magnago, L.B.; Santos, J.J.; Leal, V.M.; Marins, A.A.L.; Pegoretti, V.C.B.; Ferreira, S.A.D.; Lelis, M.F.F.; Freitas, M.B.J.G. Copper ferrite synthesis from spent Li-ion batteries for multifunctional application as catalyst in photo Fenton process and as electrochemical pseudocapacitor. *Materials Research Bulletin*, v. 113, p. 231-240, 2019.

Roonasi, P.; Mazinani, M. Synthesis and application of barium ferrite/activated carbon composite as an effective solar photocatalyst for discoloration of organic dye contaminants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, Issue 4, p. 3822-3827, 2017.

Roonasi, P.; Nezhad, A.Y. A comparative study of a series of ferrite nanoparticles as heterogeneous catalysts for phenol removal at neutral pH. *Materials Chemistry and Physics*, v. 172, p. 143-149, 2016.

Sankpal, A.M.; Suryavanshi, S.S.; Kakatkar, S.V.; Tengshe, G.G.; Patil, R.S.; Chaudhari, N.D.; Sawant, S.R. Magnetization studies on aluminium and chromium substituted Ni-Zn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 186, p. 349-356, 1998.

Sedlář, M.; Matejec, V.; Grygar, T.; Kadlecová, J. Sol-gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films. *Ceramics International*, v. 26, p. 507-512, 2000.

Shinde, P.V.; Shinde, N.M.; Mane, R.S.; Kim, K.H. Chapter 5 - Ferrites for Electrochemical Supercapacitors. Spinel Ferrite Nanostructures for Energy Storage Devices. *Micro and Nano Technologies*, p. 83-122, 2020.

Sickafus, K.E.; Wills, J.M.; Grimes, N.W. Structure of spinel, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82, p. 3279-3292, 1999. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb02241.x>.

Sileo, E.E.; Rotelo, R.R.; Jacobo, S.E. Nickel zinc ferrites prepared by the citrate precursor method. *Journal of Physics B: Condensed Matter*, v. 320, p. 257-260, 2002.

Silva, A.L.; Dantas, J.; Vasconcelos, E.V.; Albuquerque, I.L.T.; Costa, A.C.F.M. Ferroespínlio Ni-Zn como Catalisador na Esterificação de Materiais Graxos de Baixa Qualidade para Produção de Biodiesel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* (UFCG), v. 12, p. 212-218, 2017.

Silva, E.N.; Brasileiro, I.L.O.; Madeira, V.S.; Farias, B.A.; Ramalho, M.L.A.; Rodríguez-Aguado, E.; Rodríguez-Castellón, E. Reusable $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ catalyst synthesis and application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of Methylene Blue in visible light. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, p. 104132, 2020. *In press*. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104132>.

Silva, F.N.; Dantas, J.; Silva, A.S.; Pallone, E.M.J.A.; Costa, A.C.F.M. Synthesis and Sulfating of the ZrO_2 for Obtaining of a Catalyst in Order to Future Use in Esterification for Biodiesel Production. *Materials Science Forum*, v. 820, p.102-106, 2015.

Silva, V.A. Propriedades eletromagnéticas de absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferritas de CaNiTi e CaCoTi e em nanoferritas de NiZn , NiCuZn e BaNiTi . 207f. Dissertação de Mestrado (Curso de Engenharia Aeronáutica e Mecânica). Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA). São José dos Campos/SP, 2008.

Simões, L.W.; Freitas, N.L.; Dantas, J.; Leal, E.; Pontes, J.R.M.; Fernandes, P.C.R. Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes composições. In: *Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias*. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, 2020, p. 97-112.

Singh, A.S.; Shendage, S.S.; Nagarkar, J.M. Palladium supported on zinc ferrite: an efficient catalyst for ligand free C–C and C–O cross coupling reactions. *Tetrahedron Letters*, v. 54, Issue 47, p. 6319-6323, 2013.

Su, H.; Zhang, H.; Tang, X.; Jing, Y.; Liu, Y. Effects of composition and sintering temperature on properties of NiZn and NiCuZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 310, p. 17-21, 2007.

Su, H.; Zhang, H-W.; Tang, X-L.; Jing, Y-L. Microstructure and magnetic properties of Ni-Zn ferrites doped with MnO_2 . *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 21, Issue 1, p. 109-113, 2011.

Talukdar, S.; Saha, P.; Chakraborty, I.; Mandal, K. Surface functionalized CoFe_2O_4 nano-hollowspheres: Novel properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 513, p. 167079, 2020.

Tian, Q.; Li, J.; Wang, Q.; Wang, S.; Zhang, X. Structure and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.11}\text{Zn}_x\text{Co}_{0.03}\text{Fe}_{2.86-x}\text{O}_4$ ferrite. Films deposited on Ag-coated glass substrates by wet chemical method. *Thin Solid Films*, v. 518, Issue 1, p. 313-318, 2009.

Tsay, C.Y.; Liu, K.S.; Lin, T.F.; Lin, I.N. Microwave sintering of NiCuZn ferrites and multiplayer chip inductors. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 209, p. 189-192, 2000.

Wang, C.; Gao, S.; Zhu, J.; Xia, X.; Wang, M.; Xiong, Y. Enhanced activation of peroxydisulfate by strontium modified BiFeO_3 perovskite for ciprofloxacin degradation. *Journal of Environmental Sciences*, v. 99, p. 249-259, 2021b.

Wang, W.; Zhao, W.; Zhang, H.; Dou, X.; Shi, H. 2D/2D step-scheme $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ photocatalyst with efficient charge transfer for enhanced photo-Fenton catalytic activity. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 42, Issue 1, p. 97-106, 2021a.

Wang, Y.; Jing, Y.; Wang, P.; Li, Y.; Lu, Q.; Tang, X. Effects of MgO addition on the DC-bias-superposition characteristic of low-temperature-fired NiCuZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 514, p. 167182, 2020.

Wang, Z.; Saxena, S.K.; Lazor, P.; O'Neil, H.S.C. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spinel NiCr_2O_4 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, p. 425-431, 2002.

Wilson, A.; Mishra, S.R.; Gupta, R.; Ghosh, K. Preparation and photocatalytic properties of hybrid core-shell reusable $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO}$ nanopheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 2597-2601, 2012.

Yang, Y.; Liu, J.; Wang, Z.; Ding, J.; Yu, Y. Charge-distribution modulation of copper ferrite spinel-type catalysts for highly eficiente Hg^0 oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 402, 123576, 2021.

Xie, X.B.; Wang, B.; Wang, Y.; Ni, C.; Sun, X.; Du, W. Spinel structured MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 428, 131160, 2022.

Xu, S-S.; Lv, X-W.; Zhao, Y-M.; Ren, T-Z.; Yuan, Z-Y. Engineering morphologies of cobalt oxide/phosphate-carbon nanohybrids for high-efficiency electrochemical water oxidation and reduction. *Journal of Energy Chemistry*, v. 52, p. 139-146, 2021.

Zahi, S.; Hashim, M.; Daud, R.A. Synthesis, magnetic properties and microstructure of Ni-Zn ferrite by sol-gel technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 308, p. 177-182, 2007.

Zhang, F.; Wei, C.; Hu, Y.; Wu, H. Zinc ferrite catalysts for ozonation of aqueous organic contaminants: phenol and bio-treated coking wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 156, Part 2, p. 625-635, 2015.

Zhao, H.; Yuan, Z-Y. Surface/interface engineering of high-efficiency noble metal-free electrocatalysts for energy-related electrochemical reactions. *Journal of Energy Chemistry*, v. 54, p. 89-104, 2021.

Capítulo 3

ESTUDO DA OBTENÇÃO DE ÉSTERES METÁLICOS UTILIZANDO O COMPÓSITO CERÂMICO Ba-Co-Fe COMO UM CATALISADOR

Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes

Elvia Leal

Joelda Dantas

Ana Carla Campos do Nascimento

Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: Para este Capítulo o objetivo foi sintetizar o compósito cerâmico Ba-Co-Fe por reação de combustão, calciná-lo a 900°C e realizar um estudo desses materiais na produção de ésteres metílicos. O compósito foi caracterizado por DRX e TG, e o biodiesel por cromatografia gasosa. O DRX do compósito Ba-Co-Fe apresentou como fase principal a magnetita (Fe_3O_4), e como fases secundárias a ferrita de bário (BaFe_2O_4) e hexaferrita Y ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$). O compósito calcinado apresentou ferrita de bário (BaFe_2O_3) como fase majoritária, seguida de outras fases. A análise termogravimétrica mostrou uma baixa perda de massa confirmando boa estabilidade térmica. Estes resultados demonstraram o sucesso da reação de combustão para a síntese do compósito estudado. A conversão em ésteres metílicos na transesterificação variou entre 12,15% e 4,7%, e na esterificação 19,06% e 8,95%, em condições de 1:15 na razão molar óleo:metanol, temperatura de 180°C, com duração de 1 hora. Estes resultados evidenciaram que o desempenho catalítico do compósito Ba-Co-Fe necessita de estudos futuros mais aprofundados para aumentar a sua taxa de conversão quando aplicado na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Compósito Ba-Co-Fe, reação de combustão, catálise heterogênea, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis são as principais fontes de todas as energias globalmente produzidas e consumidas (Tulashie et al., 2018). Porém, dois grandes problemas no uso desses tipos de fontes energéticas são relatados: o ambiental e o econômico. Ambiental devido a emissão de gases nocivos que resultam no agravamento do efeito estufa e da poluição atmosférica. No campo econômico tem-se a dependência total da economia ao combustível fóssil (Abukhadra e Sayed, 2018). Além disso, a natureza não renovável desses recursos frente ao grande consumo praticado faz a escassez deles ser possível (Dantas et al., 2020).

Deste modo, inúmeras pesquisas têm focado na investigação de alternativas de fontes de energia que sejam econômicas e limpas (Gebremariam e Marchetti, 2018; Tang et al., 2018). Entre as alternativas o biodiesel tornou-se um substituto promissor para o diesel por ser produzido a partir de fontes naturais e renováveis, como óleos vegetais refinados ou residuais e gorduras animais. Além disso, o biodiesel é um combustível biodegradável e não tóxico. A obtenção do biodiesel ocorre geralmente por meio das reações de esterificação ou transesterificação, que consistem em reações de óleo vegetais ou residuais e gorduras animais com álcool na presença de um catalisador (Alcañiz-Monge et al., 2018).

Tanto na transesterificação como na esterificação, o catalisador é utilizado para se obter uma alta taxa de conversão em baixas temperaturas, para alcançar menor valor econômico e despertar interesse industrial (Alcañiz-Monge et al., 2018). Podem ser empregados catalisadores homogêneos, heterogêneos ou enzimáticos. A catálise enzimática é considerada o método mais eficiente de produção de biodiesel, pois os catalisadores deste tipo são biodegradáveis, recuperáveis facilmente, envolve menor consumo de energia e os efluentes gerados no processo são poucos. No entanto, esse catalisador é caro e a taxa de reação é muito lenta, o que dificulta uma aplicação mais ampla. Outro catalisador eficiente industrialmente é o homogêneo, porém possui a desvantagem de solubilizar-se na reação sendo necessário uma grande quantidade de água para ser removido, além de ser preciso a purificação da água produzida antes do descarte (Shan et al., 2018; Mendonça et al., 2019).

Para minimizar esta problemática surge paralelamente os catalisadores heterogêneos, que apesar de serem ainda pouco utilizados industrialmente, vêm sendo bastante pesquisados, por exemplo, cita-se as zeólitas (Prinsen et al., 2018), óxido de cálcio (Roschat, Phewphong e Thangthong, 2018), sólidos superácidos (Hossain et al., 2018), argilas (Farias et al., 2015), hidrocalcitas, lipases imobilizadas (Murillo et al., 2019), compósito de óxidos metálicos (Sanli et al., 2018), óxidos metálicos (Borah et al., 2018), e óxidos magnéticos (Dantas et al., 2017; Dantas et al., 2020; Dantas et al., 2021).

Os catalisadores heterogêneos são interessantes pois não dissolvem no reagente, simplificando as etapas de separação do reagente e catalisador e diminuindo a geração de efluentes poluentes e tornando a produção de biodiesel mais ecológica (Verma et al., 2018). Além disso, no caso dos catalisadores nanomagnéticos, mais vantajosos ainda são, isso devido a facilidade de recuperação para reutilização e a alta área superficial, a qual aumenta o número de sítios ativos do catalisador, bem como sua atividade catalítica (Dantas et al., 2020; Dantas et al., 2021; Liu et al., 2018). Estas vantagens tornam a produção de biodiesel um processo rentável industrialmente.

Assim, nos últimos anos alguns sistemas magnéticos têm se destacado como excelentes catalisadores para conversão de óleos vegetais, residuais e gordura animal em biodiesel, principalmente pelo fato da característica magnética desse material facilitar a separação do catalisador na reação, e por sua elevada área superficial e alta estabilidade. Dentre os principais cita-se os trabalhos de Dantas et al. (2021); Dantas et al. (2020); Mapossa, Dantas e Costa (2020); Silva et al. (2019); Dantas et al. (2017); Mapossa et al.

(2017); Silva et al. (2017); Dantas et al. (2013), abordando os sistemas de ferritas espinélio NiZn e NiCuZn. E, os autores Ashok et al. (2019) com a estrutura espinélio $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$. As hexaferritas são reportadas como materiais atrativos, como reportado por El-Batal et al. (2016) e Sulaiman et al. (2019) que testaram hexaferritas como catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel e conseguiram resultados interessantes e com altas conversões, mostrando mais uma promissora aplicação para esse material. Porém, esses materiais são ferritas que de uma forma geral possuem uma família muito grande, trata-se das hexaferritas tipo M, Y, Z, X e W, sendo que uma característica importante a ser citada é a sua complexidade de obtenção, pois exigem métodos de síntese bastante difíceis, com elevado custo de energia e longas etapas de processamento.

A literatura reporta alguns métodos químicos para a síntese de ferritas, como reação do estado sólido (Komalavalli et al., 2019), precipitação (Mendes et al., 2019), autocombustão (Ferreira e Pimentel, 2014), hidrotermal (Pereira, 2019), microemulsão (Ebrahimi et al., 2019), combustão (Dantas e Costa, 2019), entre outros. Um dos métodos mais usados e que tem mostrado sucesso na obtenção de hexaferritas é a reação do estado sólido, no entanto exibe altas temperaturas, gasto elevado de tempo, alto estado de oxidação. Nos últimos anos um método que tem se tornado atrativo por ser simples, rápido, econômico e possibilitar uma aplicação em larga escala para a obtenção de pós cerâmicos de alta cristalinidade, é a técnica de reação de combustão, e esta técnica tem se mostrado promissora para a obtenção de vários materiais cerâmicos com grande sucesso, incluindo as hexaferritas (Pontes et al., 2020; Leal et al., 2019; Nascimento et al., 2019a; Pontes et al., 2019; Nascimento et al., 2019b; Nascimento e Leal, 2018), e ferritas, como reportado por Costa et al. (2007); Mapossa et al. (2015); Dantas et al. (2016); Mapossa et al. (2017); Leal et al. (2018); Leal et al. (2020); Dantas et al. (2021), que comprovam a eficiência da técnica de reação de combustão, incluindo a produção de catalisadores para produção de biodiesel.

Assim, pensando na possibilidade e no êxito da técnica de reação de combustão na produção de catalisadores magnéticos, e na perspectiva de que as hexaferritas são mencionadas atrativas para utilização como catalisadores, e ainda levando em consideração a complexidade da síntese desse material, neste Capítulo foi objetivado apresentar a síntese do compósito Ba-Co-Fe por reação de combustão e sua aplicação, tanto calcinado e não calcinado, como um nanocatalisador heterogêneo na produção de biodiesel por rota metílica, sendo isto realizado a partir do óleo de soja neutro e óleo residual de fritura, respectivamente, por vias de transesterificação e esterificação.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O Brasil nos últimos anos vem se destacando como um dos países que mais usam fontes renováveis no mundo, como indicou a EPE (Empresa de Pesquisa Energética) no Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional – BEN 2021, no qual são apresentados os dados a cerca da contabilização da oferta, transformação e consumo final de produtos energéticos no Brasil, tendo por base o ano de 2020. Neste balanço, o biodiesel representa cerca de 23,8% da energia renovável utilizada no país, como ilustrado na Figura 1. Isto deve-se principalmente às políticas energéticas criadas ao longo dos últimos anos na busca por fontes energéticas renováveis que promovam a descarbonização.

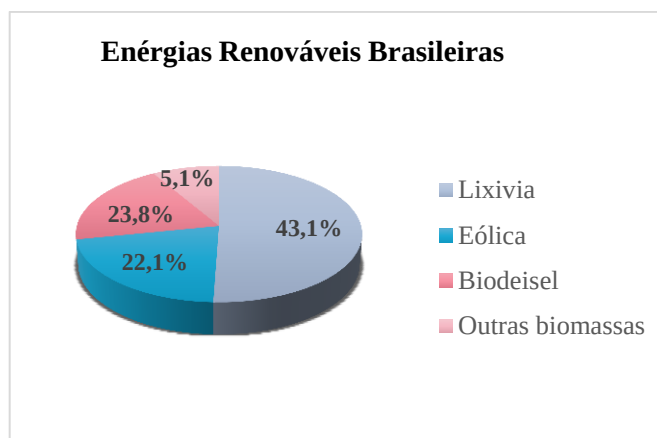


Figura 1. Fontes renováveis brasileiras em 2020. **Fonte:** Dados do BEN 2021/Elaboração dos autores.

Com incentivo ao setor de biocombustíveis com a criação do PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, o Brasil vem ampliando gradativamente a produção anual de biodiesel como ilustrado na Figura 2. Em janeiro de 2008 em todo território nacional foi determinada a mistura B2, ou seja, 2% de biodiesel e 98% de diesel. Em 2016 ocorreu uma queda na produção de biodiesel decorrente do péssimo momento da economia brasileira que vem afetando de forma particularmente dura o setor industrial, afetando também o consumo de biodiesel e de diesel. Apesar disso, em 2017 foi observado uma recuperação com a volta do crescimento da produção do biodiesel. Em março de 2018 a produção mostrou-se totalmente recuperada, além disso a porcentagem de biodiesel subiu para 10%, colaborando assim para um crescimento ainda maior na produção de biodiesel (Silva et al., 2019).

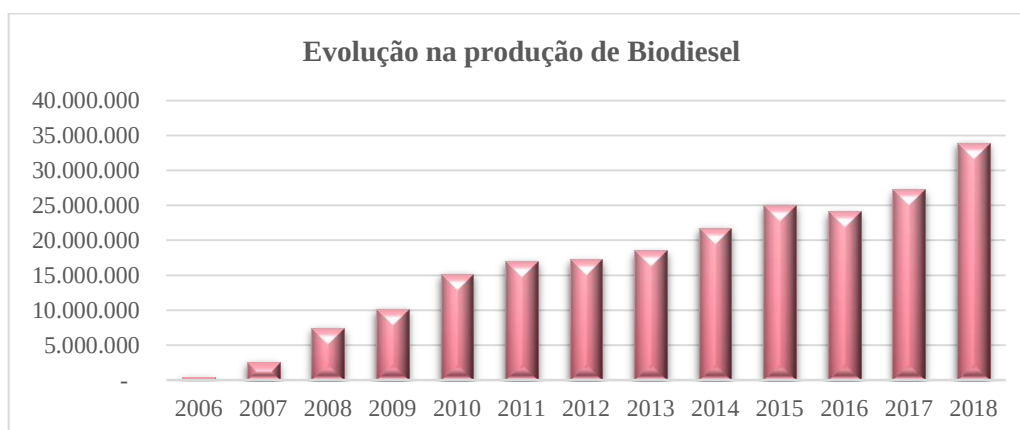


Figura 2. Evolução da produção de biodiesel em barril equivalente de petróleo - B100 entre 2006 e 2018. **Fonte:** Folder biodiesel, 2019/Adaptação dos autores.

Mais recentemente, no primeiro trimestre de 2020, entrou em vigor o B12, ou seja, aumentou a mistura mandatória para 12% em volume no diesel de petróleo, o que impulsionou o fortalecimento do biodiesel no setor de transporte. Ademais, devido a eclosão da pandemia do Covid-19, que culminou numa redução da oferta de petróleo e seus derivados e de outras fontes não renováveis como o gás natural, carvão mineral e urânio, consequentemente, contribuiu para o alto percentual de renovabilidade da matriz energética brasileira quando comparado ao resto do mundo (BEN, 2021). Em 2020, o Brasil produziu o volume recorde de 6,43 milhões de m³ de biodiesel, 9% acima do registrado em 2019, mesmo em um ano marcado por incertezas, devido à pandemia do coronavírus (StoneX, 2021).

Assim, inúmeras pesquisas têm focado na investigação de fontes de energia que sejam econômicas e limpas. Entre as alternativas, o biodiesel tornou-se um substituto promissor e potencial para o diesel por ser produzido a partir de fontes naturais e renováveis. O objetivo na pesquisa do biodiesel é de aprimorar cada vez mais a forma de obtenção desse biocombustível. Atualmente o biodiesel produzido no Brasil é obtido por métodos que podem ser aperfeiçoados para que, por exemplo, tenha-se altas conversões a partir de um processo limpo e seguro, sem a grande geração de resíduos e sem muitos tratamentos posteriores.

Como foi relatado anteriormente, o biodiesel é produzido a partir de fontes naturais e renováveis. As fontes podem ser óleos vegetais como os de soja, milho, girassol, algodão, mamona, como ainda as gorduras suínas, bovinas e de aves. Além disso, outras possibilidades de matérias-primas utilizadas para produção do biodiesel são os óleos residuais. O óleo do vegetal em questão, ou as matérias graxas de baixo valor, variam conforme a possibilidade de cada região, estado ou nação. Aqui no Brasil, devido a sua grande expansão territorial, são numerosas as alternativas de matérias-primas, como está ilustrado na Figura 3, contudo se destacando a produção a partir do óleo de soja, chegando em 2020 a 71,2% em relação a outras fontes.

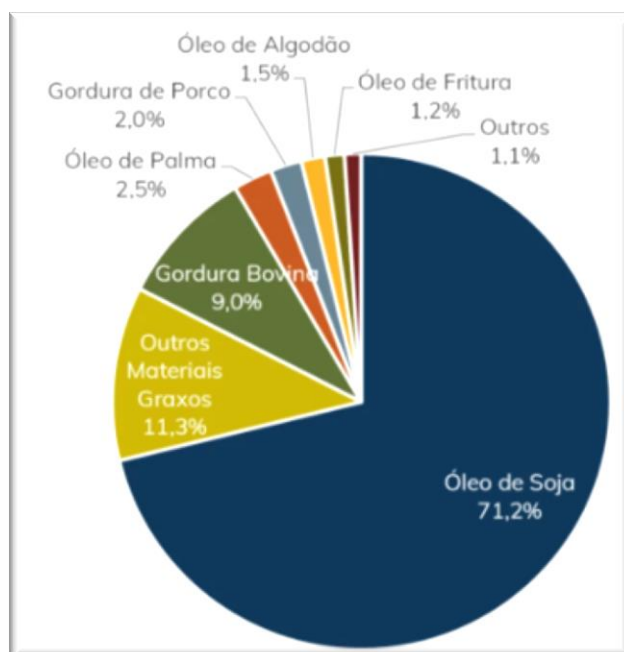


Figura 3. Matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel em 2020. **Fonte:** Dados da ANP, Elaboração StoneX, 2021.

A utilização de matérias-primas de baixo custo, como o óleo residual de cozinha e a gordura animal, têm mostrado desenvolvimento promissor na substituição de óleos vegetais porque é capaz de reduzir o custo global de produção do biodiesel, bem como resolver efetivamente problemas de disposição dos despejos do óleo residual de fritura e gorduras de abatedouros, os quais são normalmente descartados de maneira incorreta causando problemas como a poluição de efluentes e de saúde pública (Acevedo et al., 2018; Borah et al., 2019; Dantas et al., 2021).

O emprego de matérias-primas residuárias ainda resolve uma questão fundamental da produção de biodiesel que é a utilização de óleos comestíveis para a produção de combustíveis. Anualmente a produção de biocombustíveis produzidos a partir de óleos vegetais é muito alta, como também a produção de alimentos para suprir toda a população,

Capítulo 3 - Estudo da obtenção de ésteres metílicos utilizando o compósito cerâmico Ba-Co-Fe como um catalisador

principalmente para um país com grande extensão territorial como o Brasil. Ao utilizar-se óleos vegetais comestíveis para produção de biocombustíveis tem-se uma disputa entre duas importantes indústrias, a alimentícia e a de combustíveis, então, como a alimentação é fundamental, pode-se dizer que ela ganha a disputa, por isso a utilização de matérias-primas residuais tem importância ainda maior (Ahmad et al., 2013; Dantas et al., 2017; Gebremariam e Marchetti, 2018).

A produção de biodiesel se dá por vários métodos, como por formação de microemulsão, pirólise, transesterificação e esterificação. Dentre estes, a transesterificação e a esterificação são mais largamente utilizadas por características como simplicidade, baixo custo e eficiência no processo (Lee et al., 2015; Loures et al., 2018). A reação de transesterificação consiste na reação entre um ácido graxo e um álcool, como está ilustrado na Figura 4. Mediante a reação de transesterificação as moléculas de ácidos graxos provenientes de gorduras animais ou de óleos vegetais reagem frente ao excesso de um álcool e na presença de um catalisador, formando éster mais glicerol (Vieira et al., 2018; Ashok et al., 2019).



Figura 4. Reação de Transesterificação com metanol. **Fonte:** Borges e Díaz, 2012.

Esta reação se dá por três etapas, a primeira ocorre a conversão de triacilglicerídeos em diacilglicerídeos, e por fim ocorre a conversão em monoacilglicerídeos (Du et al., 2018), como ilustrado na Figura 5. A razão molar entre o álcool e o óleo é um fator de extrema importância e que afeta a eficiência de conversão, o rendimento, bem como o custo de produção de biodiesel. É necessária uma razão molar de 3:1, ou seja, 3 (três) mols de óleo para 1 (um) de álcool, na transesterificação.

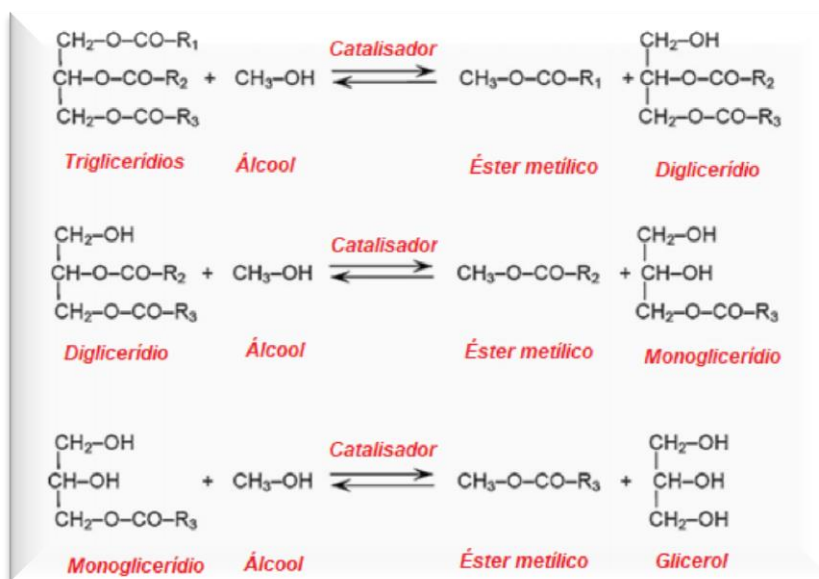


Figura 5. Etapas da reação de Transesterificação. **Fonte:** Borges e Díaz, 2012.

A reação de esterificação consiste em um ácido carboxílico mais um álcool que resulta em um éster mais água, como ilustrado na Figura 6. Os ácidos graxos são substâncias de cadeias longas que em uma extremidade tem característica ácida e na outra tem-se uma sequência de carbono ligado com hidrogênio (Prinsen et al., 2018).

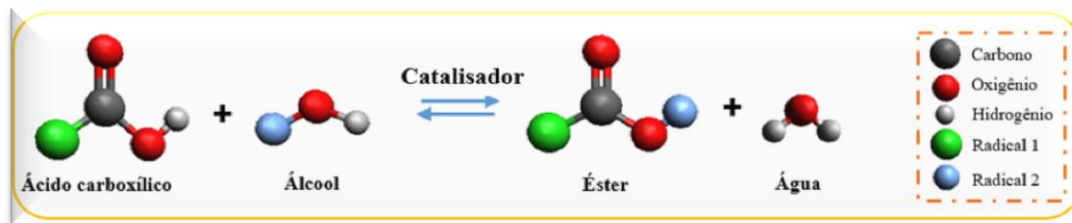


Figura 6. Reação de Esterificação. **Fonte:** Dantas et al. (2019a).

A esterificação pode ser usada como única rota de obtenção de biodiesel ou como um pré-tratamento para reação de transesterificação a fim de converter os ácidos graxos livres em ésteres metílicos e evitar saponificação (Otera e Nishikido, 2010, Dantas, 2016).

A combinação das reações de esterificação e transesterificação também é muito utilizada, esse processo é chamado de TES (transesterificação e esterificação simultâneas). Sua ocorrência está diretamente relacionada com a matéria-prima utilizada, em especial o óleo residual de soja (Raia et al., 2017). Quando um óleo é utilizado no processo de fritura de alimentos, devido à alta temperatura, ele sofre algumas mudanças físicas como o aumento da viscosidade, tensão superficial e coloração. O óleo residual também sofre mudanças químicas durante o processo, como reações termolíticas, oxidativas e hidrolíticas. Portanto, esses óleos possuem maior teor de ácidos graxos livres que favorecem a ocorrência da reação TES (Dantas, 2016; Silva, Farias e Costa, 2019; Yahya, Razali e Harun, 2019; Dantas et al., 2021).

As reações de esterificação e transesterificação podem ocorrer sem adição de catalisadores, porém devido a fraca acidez dos ácidos carboxílicos, é necessário muito tempo para alcançar o equilíbrio, por isso são utilizados catalisadores, espécies que aceleram a reação (Borges e Díaz, 2012, Dantas, 2016).

2.1 Catálise

A catálise homogênea é muito eficiente e é a mais utilizada atualmente, porém, como os catalisadores dissolvem-se durante a reação, a sua retirada é mais complexa, além disso a água utilizada na lavagem deve passar por um tratamento antes de ser descartada (Guldhe et al., 2017; Loures et al., 2018). Os catalisadores enzimáticos também apresentam boa eficiência, contudo possuem alto custo, o que pode aumentar o preço final do biodiesel (Guldhe et al., 2017). Por fim, tem-se os catalisadores heterogêneos que além de apresentarem ótima eficiência, a separação entre o produto e catalisador é mais fácil, a água da lavagem do biodiesel não precisa de tratamento (Fatimah et al., 2019), ademais, a catálise heterogênea tem sido intensamente estudada nas últimas décadas por proporcionar atividades catalíticas cada vez mais altas em processos como fotocatálise (Cahino et al., 2019; Bellido et al., 2019), tratamentos de efluentes (Silva Dias et al., 2018), produção de biodiesel (Roschat et al., 2018), entre outros.

Muito se tem estudado sobre os materiais que podem ser utilizados como catalisadores heterogêneos, de forma que estes sejam renováveis e reutilizáveis, como por exemplo, óxido de cálcio extraído da casca do ovo (Farooq et al., 2018), resíduo de cimento (Kumar et al., 2018), ferritas magnéticas (Dantas et al., 2020; 2021), e argilas (Đặng et al., 2017).

2.2 Ferritas e Sua Aplicação na Produção de Biodiesel

A catálise consiste em um conjunto de processos que aumentam a velocidade da reação química sem alterar seus parâmetros reacionais como temperatura, pressão e concentração ou radiações, e que também controlam a direção de uma reação química. Essa aceleração faz com que o produto final seja obtido em um menor tempo e com um menor custo, que é exatamente o caso do biodiesel. Tanto na esterificação quanto na transesterificação é utilizado o catalisador devido as vantagens citadas, as quais despertam o interesse industrial (Gebremariam e Marchetti, 2018). Existem três tipos de catálise, a saber, a homogênea, heterogênea e a enzimática. A catálise é homogênea quando o reagente e o catalisador formam uma única fase, heterogênea quando o catalisador é sólido, e enzimática quando enzimas atuam na aceleração da reação (Ciola, 1981, Dantas, 2012).

Dentre esses tipos de catálise, a heterogênea vem ganhando mais atenção nos últimos anos, por apresentar inúmeras vantagens como facilidade de separação do catalisador da reação, reutilização, baixa toxicidade, e por promover uma reação mais econômica e ambientalmente limpa (Kataria et al., 2019). Esse tipo de catálise é influenciado por vários fatores, dentre eles a natureza, a quantidade de sítios ativos e a grandeza da área superficial, que são propriedades fundamentais para uma eficiente atividade catalítica. Quando o catalisador sólido entra em contato com os reagentes, este promove a redução da barreira de energia e o aumento da transferência de massa entre reagentes (Imelik e Vadrine, 1994; Dantas et al., 2020).

A quantidade de catalisador é outro fator fundamental para a produção de biodiesel, pois determina não só a velocidade de reação como também o nível de conversão. A quantidade ideal tem que ser aquela suficiente para vencer a barreira de energia necessária, a fim de iniciar a reação e mantê-la ocorrendo em uma determinada velocidade, que por sua vez está diretamente relacionada com a área superficial e a presença de sítios ativos (Dantas, 2012; Konwar et al., 2018). Consequentemente, em baixas quantidades, pode ser o suficiente para iniciar a reação, podendo ocorrer hidrólise e saponificação, reações que interferem na separação da fase rica em glicerol e na purificação de ésteres metílicos. Enquanto maiores quantidades de catalisador resultam em altas conversões (Dantas, 2012; Konwar et al., 2018).

As ferritas magnéticas tem se destacado por várias razões, dentre elas, simplicidade no seu método de síntese e propriedades químicas e físicas que garantem seu bom desempenho durante a reação (Dantas e Costa, 2019b; Ashok et al., 2019). Além disso, de acordo com a literatura, elas possibilitam a obtenção de alta área superficial, empregando sínteses de baixo custo, com formação de grande quantidade de sítios ativos (Jacobs et al., 1994). Ademais, as propriedades magnéticas proporcionam forte interação entre os íons promovida pela alta atração entre as partículas e facilita a separação do catalisador do meio reacional. A separação magnética é uma interessante alternativa à substituição da filtração e/ou centrifugação, visto que impede a perda do catalisador e aumenta a capacidade de reutilização, tornando o custo-benefício dos catalisadores bastante promissor para aplicações industriais (Goyal et al., 2014; Dantas et al., 2021).

Os catalisadores heterogêneos vêm ganhando mais atenção nos últimos anos por apresentarem inúmeras vantagens como facilidade de separação da mistura reacional, reutilização, baixa toxicidade, promover uma reação mais econômica e ambientalmente limpa (Kataria et al., 2019). Nesse tipo de catalisador a natureza e o valor da área superficial são propriedades fundamentais para a eficiência da atividade catalítica. Quando o catalisador sólido entra em contato com os reagentes, promove a redução da energia de barreira e o aumento da transferência de massa entre reagentes (Imelik e Vadrine, 1994; Dantas et al., 2020).

Ademais a separação magnética é uma alternativa relevante à filtração e/ou a centrifugação, visto impedir a perda do catalisador e aumentar a capacidade de reutilização, tornando o custo-benefício dos catalisadores bastante promissores para aplicações industriais. Os poros dimensionais na superfície do catalisador promovem um aumento nos sítios atômicos e a área superficial é expandida, desta forma a atividade catalítica é elevada (Goyal et al., 2014).

Desta maneira, dentre os inúmeros catalisadores utilizados na catálise heterogênea, mais especificamente utilizada na produção de biodiesel, os materiais com características magnéticas têm se destacado, por isso torna-se interessante mostrar dados atuais da sua utilização. Para tanto, foi realizada uma pesquisa entre os anos de 2017 até meados de 2019, a qual foi realizada na plataforma do *ScienceDirect*, utilizando como palavras-chave “*biodiesel and magnetic catalyst*”. O resultado dessa pesquisa está graficamente ilustrado na Figura 7.

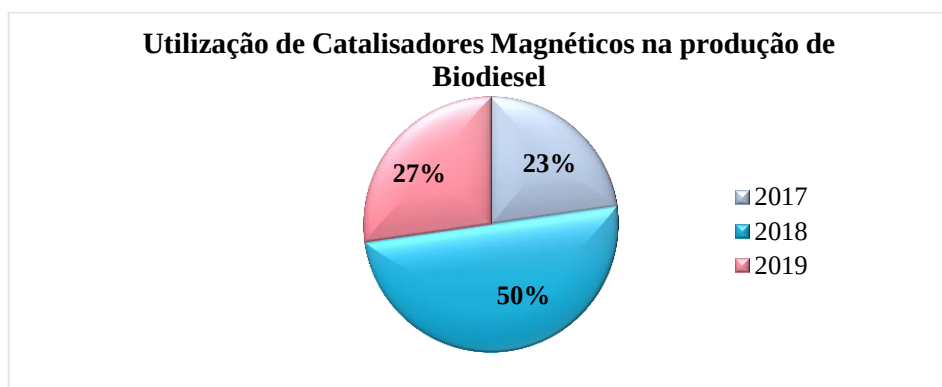


Figura 7. Publicações difundidas no período de 2017 a 2019 sobre materiais magnéticos utilizados na produção de biodiesel. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do *ScienceDirect*, 2021.

A base de dados *ScienceDirect* revela que há uma crescente utilização dos materiais magnéticos nas pesquisas que envolvem a produção de biodiesel, totalizando 22 artigos publicados, sendo 5 em 2017, 11 em 2018 e 6 até o mês de agosto de 2019.

Dentre esses artigos foi realizada uma seleção dos métodos utilizados para a produção do biodiesel. A reação de transesterificação foi utilizada em 15 artigos, a esterificação em 1 artigo e 6 artigos utilizaram as duas reações simultâneas.

Observando a Figura 8 (a) verifica-se que o método de obtenção por transesterificação é o mais utilizado, isto deve-se principalmente ao fato de ser uma técnica simples e eficaz.

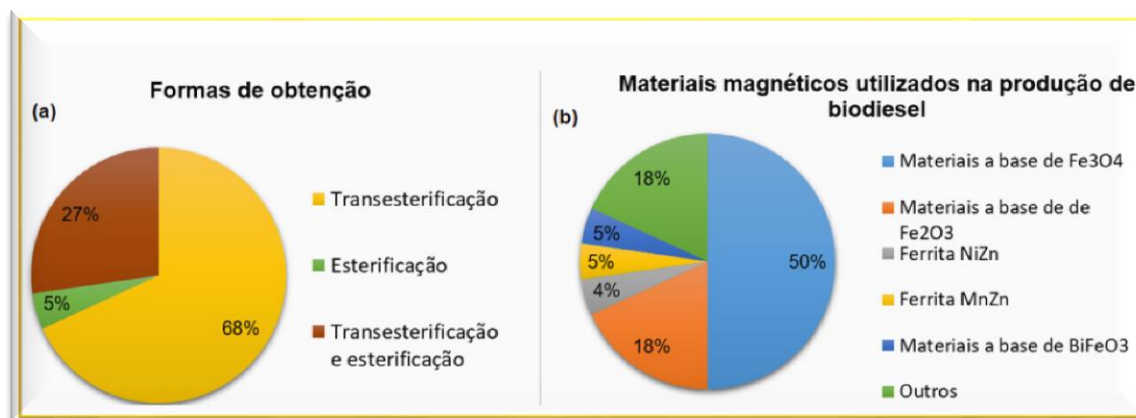


Figura 8. Publicações difundidas no período de 2017 a 2019: (a) formas de obtenção de biodiesel e (b) materiais magnéticos utilizados. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do *ScienceDirect*, 2019.

Ainda, dentre os 22 artigos encontrados na pesquisa, foi realizada a busca pelos materiais propriamente ditos, como ilustrado na Figura 8 (b). Foi possível observar que o material magnético mais utilizado, para o qual foram encontrados 11 artigos publicados (Wang et al., 2017; Zhang, Li e Pan et al., 2017; Zhang, Li, e Wang et al., 2017; Bayat et al., 2018; Rezayan e Taghizadeh, 2018; Tang et al., 2018; Wang et al., 2018; Xie et al., 2018; Xie e Wan, 2018; Zhang et al., 2018; Ashok et al., 2019) foi a magnetita na forma de *core shell*, na qual é possível formar um núcleo magnético envolvido com outro material, como óxidos cerâmicos, biomassa e líquidos iônicos.

A hematita foi outra fase bastante encontrada nos artigos encontrados, principalmente na forma de *core shell*. Apesar desta fase ser conhecida por ser antiferromagnética, alterações durante o processamento pode desenvolver fraco magnetismo no material, e isto tem atraído o interesse de vários pesquisadores para utilização como catalisador magnético.

As ferritas tipo espinélio NiZn e MnZn foram encontradas cada uma em apenas 1 publicação. A ferrita NiZn foi produzida com sucesso por reação de combustão em escala piloto no nosso grupo de pesquisa (Dantas et al., 2020) com característica magnética intrínseca e alta taxa de conversão, já a ferrita MnZn, foi produzida por Ashok et al. (2019) pelo método sol-gel.

Novamente, foi realizada nova pesquisa na plataforma do *ScienceDirect*, sendo desta vez estendida a busca entre os anos de 2017 até meados do mês de setembro do corrente ano de 2021, também utilizando as palavras-chave “*biodiesel and magnetic catalyst*”.

O resultado desta nova busca está graficamente ilustrado na Figura 9, sendo evidenciado a continuação do aumento do interesse e da utilização dos materiais magnéticos nos estudos com foco na produção de biodiesel, em que foram totalizados 79 artigos publicados, sendo 11 em 2017, 14 em 2018, 18 em 2019, 24 em 2020 e 12 até meados do mês de setembro do ano de 2021.

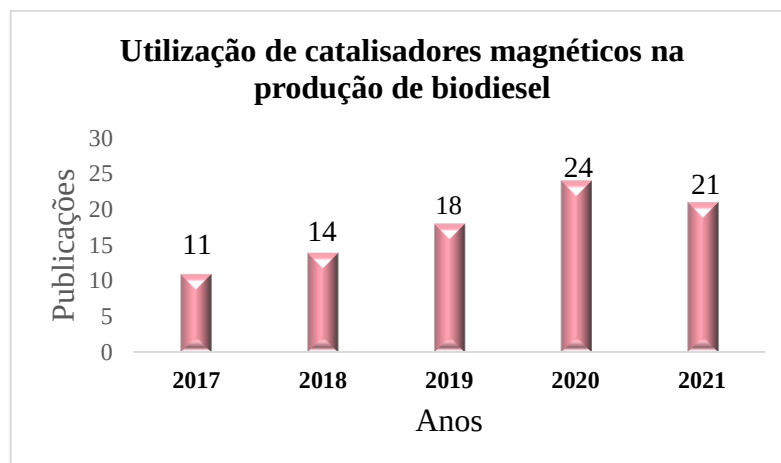


Figura 9. Publicações difundidas sobre materiais magnéticos utilizados na produção de biodiesel, entre o período de 2017 a meados de setembro de 2021. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do *ScienceDirect*, 2019.

Dentre estes estudos encontrados, foi realizada uma triagem dos métodos utilizados na produção do biodiesel, o que indicou que a reação química de transesterificação continua

ainda sendo a mais utilizada, tendo sido encontrada em 64 artigos. A reação de esterificação foi encontrada em 13 artigos. Em 13 artigos os autores utilizaram as duas reações de forma simultânea.

Observando a Figura 10 (a) verifica-se que o método de obtenção de biodiesel por transesterificação, entre os anos de 2017 até meados de setembro de 2021, é o mais utilizado, isto deve-se principalmente ao fato de ser uma técnica simples e eficaz. Ainda, dentre os 79 trabalhos encontrados na pesquisa, foi realizada também uma traigem pelos materiais magnéticos utilizados como catalisadores na produção de biodeisel, sendo o resultado apresentado na Figura 10 (b).

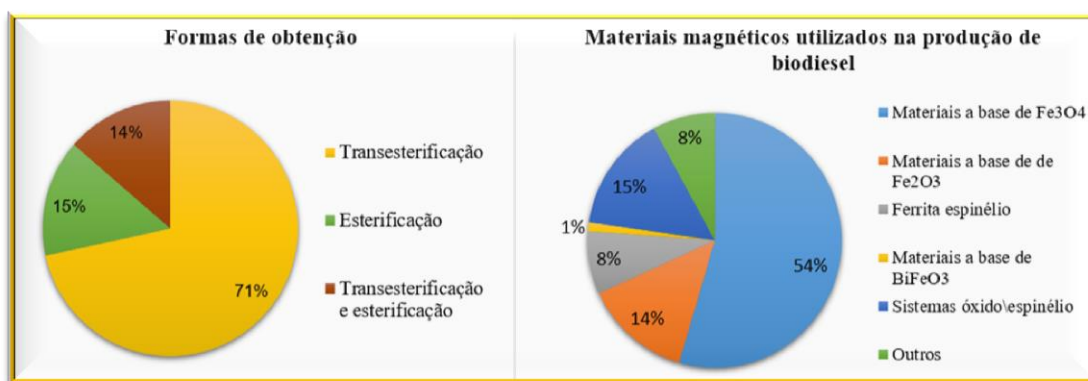


Figura 10. Publicações difundidas entre o período de 2017 a meados de setembro de 2021: (a) reações de obtenção do biodiesel, (b) material magnéticos utilizado. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do ScienceDirect, 2019.

Foi possível observar que o material magnético mais utilizado, presente em cerca de 54% dos artigos publicados, foi a magnetita na forma de *core shell*. Também foram encontrados trabalhos em que a magnetita foi impregnada com outros óxidos (Mohammadi et al., 2017 ; Bayat et al., 2018; Tai et al., 2018; Gardy et al., 2019; Mehrasbi et al., 2017; Tang et al., 2018; Thangaraj et al., 2019; Nematian et al., 2020; Xie e Huang, 2020; Ambat et al., 2019; Safakish et al., 2020; Zang et al., 2017; Xie e Wan, 2018; Zhang et al., 2017; Zhang et al., 2018; Li e Liang, 2017; Xie e Wang, 2020; Rezayan e Taghizadeh, 2018; Cubides-Roman et al., 2017; Miao et al., 2018; Xie, Han e Wang, 2018; Jambulingam, Shalm e Vijayalakshmi, 2019; Wang et al., 2018; Chellappan et al., 2019; Khoobbakht et al., 2020; Nematian et al., 2020; Zamanhuri, Hanafi e Sapowe, 2020; Ashjari et al., 2020; Li et al., 2020; Janie et al., 2020; Booromurthy et al., 2020; Sobzevar, ghahramaninezhad e Shahrak, 2021; Dadhania, Raval e Dadhania, 2021; Xie, Xiong e Wang, 2021; Joorasty, Hemmati e Kelishami, 2021; Cao et al., 2021; Zhong et al., 2021; Esmi et al., 2021; Xie, Gao e Li, 2021; Zang et al., 2021; Xie e Wang, 2021; Chagmai et al., 2021; Ding et al., 2021; Shalini e Vijayalakshmi, 2021; Zhao et al., 2021; Bao et al., 2021; Paiva et al., 2021; Safakish et al., 2020).

A hematita, principalmente também na forma de *core shell*, contemplou 14% dos artigos encontrados (Shi et al., 2017; Teo et al., 2019; Mijone et al., 2020; Krishnan, Pua e Jaafar, 2020; Junior et al., 2020; Quah et al., 2020; Rahimi et al., 2021; Araujo et al., 2021; Ziyadi et al., 2021; Kazemifard et al., 2019; Liu, Wang e Yu 2018; Xie, Han e Tai 2017). É importante destacar que, em nenhum dos casos a hematita foi utilizada como catalisador em fase única.

As ferritas espinélio de diferentes metais de transição utilizados sozinhos ou dopados também são utilizados por apresentarem propriedades magnéticas. Podes-e observar o uso das

ferrita de Cu, Co, MnZn, Ni, Ni *core shell*, ZnCu, MgZn e NiZn, as quais foram reportadas nos estudos dos autores Dantas et al. (2017); Ashok et al. (2019); Ali, Elkatory e Hamad (2020); Xie e Wang (2020); Mapossa et al. (2020); Naushad, Chamad e Khan (2021); Ashok et al. (2020); Dantas et al. (2020); Ashok et al. (2021); Dantas et al. (2021), onde estes sintetizaram ferritas por meio de métodos como o hidrotermal, a co-precipitação, sonificação assistida por microondas e por reação de combustão, na finalidade de estudar a conversão de biodiesel através da catálise heterogênea.

Cerca de 15% autores (Figura 10b), estudaram ferritas espinélios impregnadas com óxidos, como foi relatado por Wang, Fang e Yang (2017); Wang et al. (2018); Ibrahim et al. (2019); Li et al. (2019); Saxena et al. (2019); Wang et al. (2019); Alaei et al. (2020); Nayeibzadeh e Naderi (2020); Naghavi (2020); Gonçalves (2021). Nesses estudos foram observados resultados bastante interessantes, onde os catalisadores foram sintetizados por técnicas de combustão, combustão por solução, combustão assistida por ultra-som, precipitação química.

O material BiFeO_3 com estrutura perovskita que possui características magnéticas intrínsecas também foi estudado, sendo encontrado um único trabalho nesse período, indicando o interesse por novos sistemas magnéticos como catalisador (Salimi e Hosseini, 2019). Alguns trabalhos publicados (cerca de 8%) reportam outras técnicas como dopagem e impregnação, com materiais magnéticos na forma de carbetos, compósitos, entre outros (Gardy et al., 2018; Wang et al., 2018; Li et al., 2019; Saxena et al., 2019; Jiang et al., 2020; Li et al., 2020; Li et al., 2020).

É importante destacar que, a partir da pesquisa realizada na base de dados *ScienceDirect* não foi encontrado nenhum artigo utilizando o sistema a base de hexaferrita como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel, porém, realizando uma rápida busca na base *Google Acadêmico* pelas fases que compõe o compósito separadamente (maghemita, ferrita de bário espinélio, hematita e hexaferrita tipo Z), foram encontrados 2 artigos utilizando as palavras-chave “*methyl ester and hexaferrite*”, 2 artigos utilizando as palavras-chave “*methyl ester and maghemite nanoparticles*”, os quais estão relatados resumidamente a seguir.

El-Batal et al. (2016) sintetizaram hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) pelo método autocombustão de citrato sol gel para imobilizar a lipase *Aspergillus niger* ADM110. A hexaferrita foi pre-sinterizada a 450°C por três horas e calcinada a 850°C por quatro horas. O DRX revelou a formação 92,7% de hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) e 7,3% de outras fases (BaFe_2O_4 , Fe_3O_4 e BaO). O biodiesel foi obtido por transesterificação com óleo residual de fritura e álcool metílico nas condições ótimas de catálise de 5% de catalisador, em 45°C , com razão álcool:óleo 1:4, resultando em 90% de conversão. A utilização da hexaferrita de bário permite características adicionais em comparação com outros materiais de suporte convencionais, como enzimas seletivas e fácil recuperação do meio sob a força magnética. De acordo com estes autores, a segunda vantagem é que foi possível reutilizar o BFN-Lipase sem qualquer tratamento de lavagem por cinco ciclos.

Sulaiman et al. (2019) sintetizaram a hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) pelo método sol gel, seguida de calcinação entre 600 a 900°C . Na temperatura abaixo de 600°C verificou-se a formação de fases secundárias como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e BaFe_2O_4 . A fase única $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ foi formada acima de 700°C . O biodiesel foi obtido por reação de esterificação utilizando ácido palmítico e álcool metílico nas condições reacionais de razão molar 1:15, 120°C e 2% de catalisador por 2 horas, gerando uma conversão de 91,7%.

Por meio da pesquisa realizada, observa-se um crescente interesse da comunidade científica em relação aos materiais magnéticos, dentre eles a hexaferrita Co-Ba-Fe na produção de biodiesel, isto deve-se principalmente a característica magnética que propicia

melhores resultados e facilidade na separação dos elementos reacionais na produção de biodiesel, o que motivou o desenvolvimento e aplicação em obter um sistema a partir da hexaferrita Co-Ba-Fe para a produção de biodiesel utilizando óleo de soja e óleo residual de fritura, por rota metálica (Pontes, 2020).

2.2.1 Hexaferritas

As ferritas são estruturalmente classificadas em espinélio, granada e hexaferritas. As hexaferritas são uma classe de óxidos de ferro que tem chamado atenção tanto da comunidade acadêmica quanto industrial desde a sua descoberta nos anos 50, devido a sua alta permeabilidade de frequência de rádio, alta resistividade elétrica e alta estabilidade química (Zhang et al., 2015).

As hexaferritas possuem uma estrutura púmplica magnética de simetria hexagonal (Ahmed et al., 2015; Kashid et al., 2018) como ilustrado no triângulo de compatibilidade na Figura 11.

Baseado na estrutura química, as hexaferritas podem ser classificadas em seis tipos, a saber, M, Y, Z, W, X e U como ilustrado no triângulo de compatibilidade na Figura 9. As letras “Me” no diagrama denotam um metal bivalente como Ca, Mg, Mn, Co, Cu, entre outros.

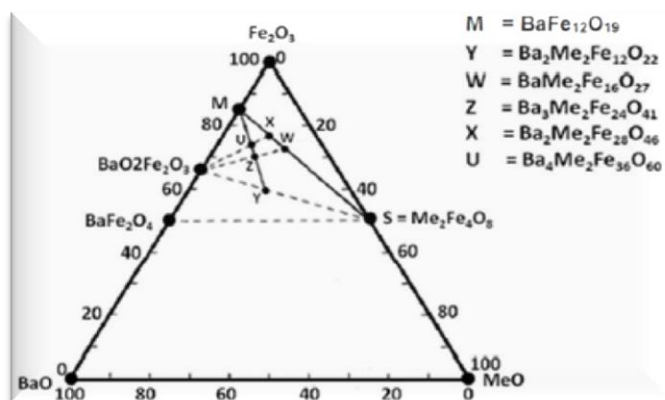


Figura 11. Triângulo de compatibilidade para as hexaferritas. **Fonte:** Albanese, 1977.

No diagrama tem-se o composto $S = \text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_8$ que possui uma estrutura de espinélio duplo. A hexaferrita tipo M é a única fase que é binária, as demais são formadas por uma sobreposição ou combinação de fases, (Figura 9), por exemplo, a hexaferrita tipo W e X, que são formadas pela combinação do composto S e hexaferrita M. Também tem-se a Z e a U que são formadas pela combinação da M e Y (Jonker et al., 1957).

Em geral, microestruturalmente, as hexaferritas são formadas por três blocos: R, S, T, como ilustrado na Figura 12. O bloco R consiste em três camadas hexagonais formadas por quatro átomos de oxigênio cada, mais um átomo de bário no centro da camada, o que resulta em um átomo de bário para onze oxigênios e seis átomos de ferro, nos dando a fórmula química do bloco $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$. A presença do bário cria uma assimetria em um dos sítios do cátion, resultando em cinco sítios octaédricos, além disso o bário é maior que o oxigênio, empurrando o oxigênio para o sítio octaédrico e formando uma coordenada de cinco sítios bipiramidal trigonal em que o cátion é cercado por cinco ânions de oxigênio, uma posição única encontrada apenas no bloco R. Este bloco pode ser encontrado no tipo M. O bloco S é formado por uma estrutura de espinélio duplo formado por quatro oxigênios mais três metais

localizados entre as camadas. O bloco T é formado por quatro camadas de oxigênio e um bário substituindo o oxigênio no meio de duas camadas (Pullar, 2012). A complexidade da estrutura cristalina varia com o tipo da hexaferrita, a do tipo M é a mais simples e a do tipo Z é a mais complexa (He et al., 2018; Kumar et al., 2018).

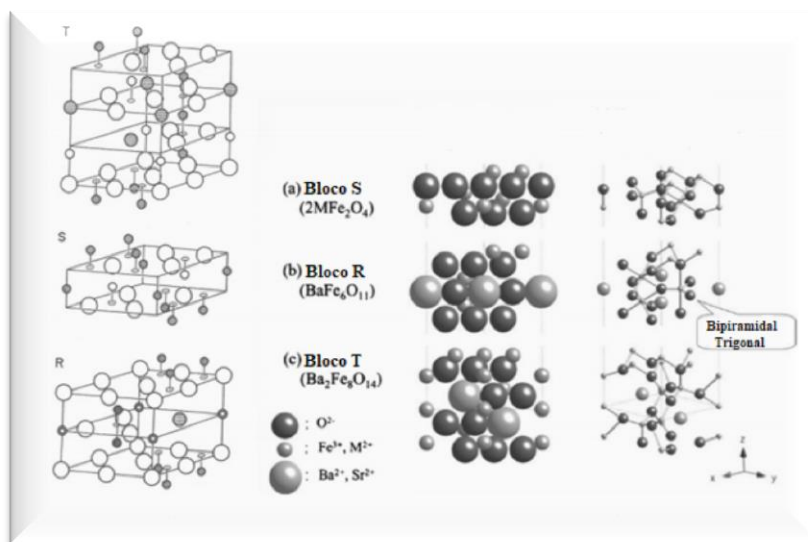


Figura 12. Estrutura dos blocos R, S, T que constituem a hexaferrita: (1) Vista em perspectiva, (2) Vista lateral, (3) Vista oblíqua. Fonte: Pullar, 2012.

Dentre todos os tipos de hexaferritas, a tipo Z ilustrada na Figura 13 mostra-se a mais interessante pelo fato de sua estrutura cristalina ser formada de modo a apresentar uma anisotropia magnética a temperatura ambiente, possibilitando altíssima permeabilidade magnética quando comparada com a estrutura de ferritas tipo espinélio, alta frequência de ressonância e estabilidade química (Tang et al., 2016). Essas propriedades são atrativas para a sua utilização em diferentes aplicações como dispositivos micro-ondas, *chips* indutores de alta frequência, miniaturização de antenas para sistemas de comunicação de ultra alta frequência, materiais absorvedores de radiação eletromagnética, catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, entre outros (Alhwaitat et al., 2018).

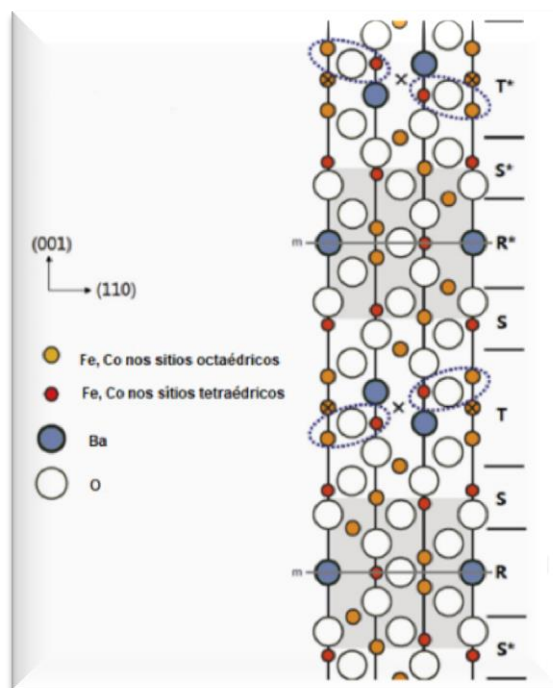


Figura 13. Esquema da estrutura cristalina da hexaferrita tipo Z entre os planos 001 e 110. **Fonte.** Tang et al., 2016).

As hexaferritas de uma forma geral são materiais bastante complexos de se obter, então vários métodos de síntese vêm sendo avaliados para a sua obtenção. Dentre os métodos mais conhecidos na literatura tem-se a reação no estado sólido (Komalavalli et al., 2019), precipitação (Mendes et al., 2019), autocombustão (Ferreira e Pimentel, 2014), hidrotermal (Pereira, 2019), microemulsão (Ebrahimi et al., 2019), combustão (Leal et al., 2019; Nascimento et al., 2019a; Pontes et al., 2019; Nascimento et al., 2019b; Nascimento e Leal, 2018), entre outros. Porém no caso da hexaferrita do tipo Z, o método mais comum no qual se tem obtido com sucesso este material é o método de reação no estado sólido, isso ocorre devido ao fato que para esse material é necessário se trabalhar com mistura de óxidos e elevar a temperaturas acima de 1200°C. Dentre os métodos de síntese a reação de combustão se destaca por ser um processo econômico e possibilitar uma aplicação em larga escala, não exigir reagentes caros e ferramental sofisticados, rota de síntese simples, tempo de reação rápido, controle de estequiometria e promover a obtenção de pós cerâmicos de alta cristalinidade e elevada área superficial (Costa, Kiminami e Morelli, 2009; Dantas e Costa, 2019b).

3. EXPERIMENTAL

A síntese do compósito Ba-Co-Fe foi executada por meio da reação de combustão, em que foi utilizada uma mistura dos nitratos hidratados de ferro (969,6 g/mol), bário (78,40 g/mol) e cobalto (58,20 g/mol), como reagentes oxidantes, e a ureia (410,40 g/mol) como agente redutor ou combustível. Todos os reagentes com grau de pureza 98-99%. A proporção da mistura inicial de cada reagente foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos estabelecidos pela estequiometria da reação de acordo com os conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain et al., 1981). A mistura de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico de aço inox com capacidade de 200

g/batelada, ilustrado na Figura 14a, projetado para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012). Como produto da reação, obteve-se a ferrita na forma de flocos (Figura 14b), a qual foi desaglomerada em almofariz e pistilo (Figura 14c), foi peneirada em malha ABNT 325 *mesh* (44 μm), e em seguida foi calcinada a 900°C por um período de 1 hora em forno de aquecimento de marca Jung.

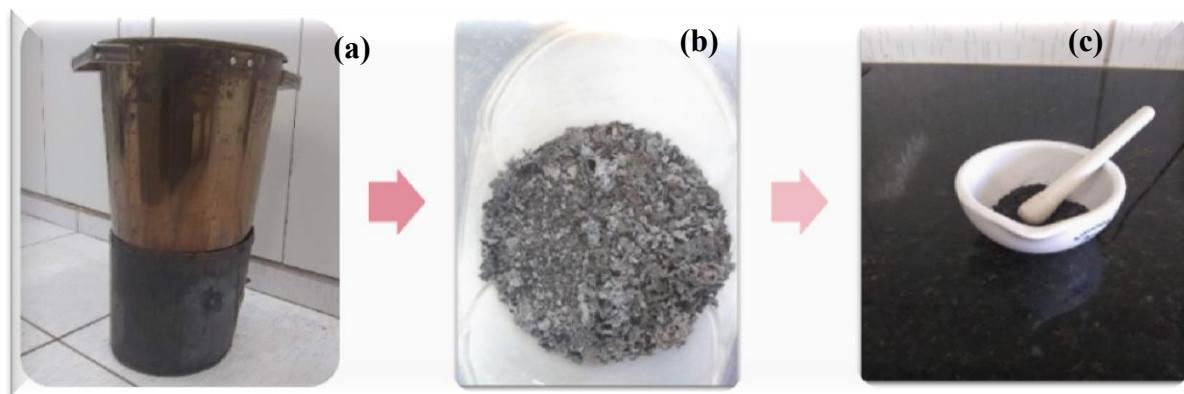


Figura 14. Processo de obtenção das nanopartículas do compósito cerâmico Ba-Co-Fe: (a) Reator para a reação de combustão, (b) Pó obtido na forma de flocos, (c) Desaglomeração do pó. **Fonte:** Acervo dos autores, 2021.

A amostra foi caracterizada por difração de raios X (DRX) num difratômetro de raios X, da marca Bruker e modelo D2 Phaser, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, numa tensão de 30 kV, corrente de 10 mA, com detector 55D160, e varredura de 10 a 90°C com velocidade de varredura 0,016/min no modo contínuo. Para identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2,1,1,1 com fichas cristalográficas (JCPDF). A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o *software* Difffrac.Eva.

Os testes catalíticos foram conduzidos em reator de aço inox pressurizado e com agitação magnética (Figura 15), a uma temperatura de 180°C. Além disso foram utilizadas as seguintes condições: razão molar óleo: álcool de 1:15, com 5% de amostra da hexaferrita como nanocatalisador, por 1 hora. Foram realizadas reações de esterificação e transesterificação metílica do óleo residual e óleo de soja, respectivamente, em presença do compósito Ba-Co-Fe, e o produto resultante foi analisado quanto a conversão em ésteres metílicos por cromatografia a gás usando cromatográfico Varian 450c com detector de ionização de chama em uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific.

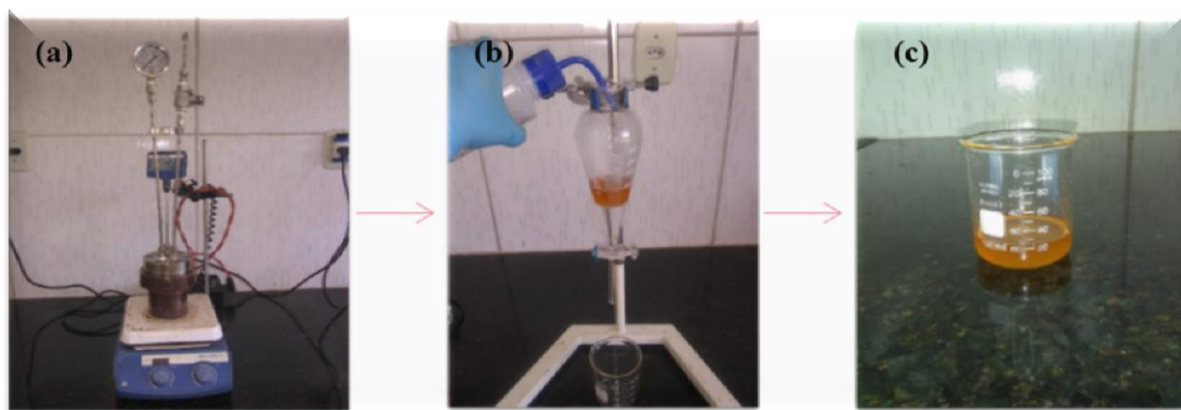


Figura 15. Processo de produção do biodiesel: (a) Reator de aço inox pressurizado e com agitação magnética, (b) Lavagem do biodiesel, (c) Produto final. **Fonte:** Acervo dos autores, 2021.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 16 encontra-se graficamente ilustrada a variação de temperatura em função do tempo de reação de síntese do compósito Ba-Co-Fe. De maneira geral, observa-se que a temperatura de reação se mantém praticamente estável, nesse momento há formação de fumaça pois está ocorrendo a evaporação de toda a umidade (Figura 16(a) sendo a ignição da reação ilustrada na Figura 16(b), sendo que é o momento de elevação abrupta de temperatura com o surgimento de uma chama intensa e alaranjada até alcançar a temperatura máxima de combustão, que no caso, foi de 807°C. O tempo de chama da reação foi de apenas 21 segundos e o tempo total da reação de aproximadamente 27 minutos. Ao final da reação foi obtido um produto na forma de flocos porosos e friáveis, como apresentado na Figura 16(c).

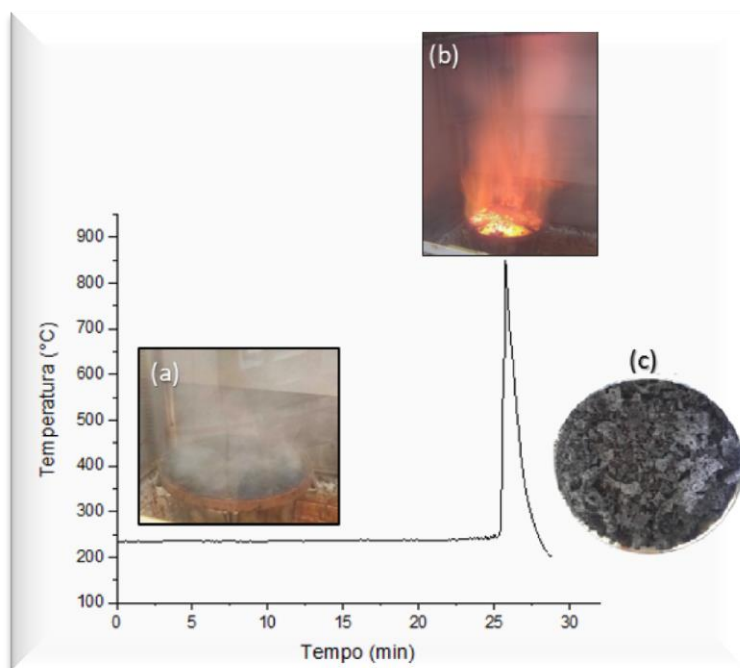


Figura 16. Temperatura x tempo, e as imagens das etapas da síntese por reação de combustão: (a) Início da reação, (b) Chama alaranjada, (c) Formação do pó em flocos resultante da reação.

Na Figura 17 está ilustrado o difratograma de raios X (DRX) do compósito Ba-Co-Fe sem e com calcinação.

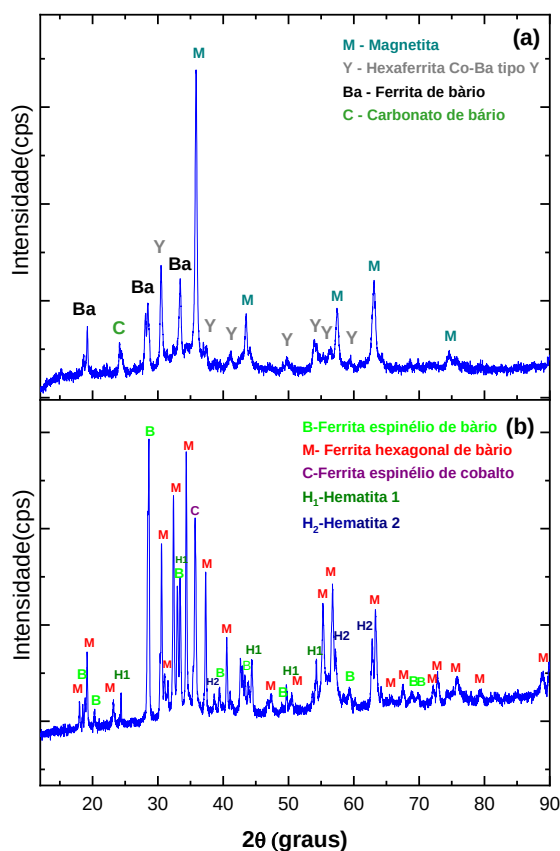


Figura 17. Difratomogramas do compósito cerâmico Ba-Co-Fe: (a) sem calcinação e (b) calcinado.

O compósito sintetizado (Figura 17(a)) apresentou magnetita (Fe_3O_4) como fase principal (Ficha COD 9006247) e como fases secundárias a ferrita de bário (BaFe_2O_4) com estrutura cristalina espinélio invertido (Ficha COD 4107896) e hexaferrita tipo Y ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) com estrutura hexagonal (Ficha COD 1008691) e carbonato de bário (BaCO_3) (Ficha COD 5910082). A amostra sintetizada apresentou tamanho de cristalito 28,89 nm e cristalinidade de 33,72%.

Na Figura 17(b) está ilustrado o difratograma de raios X (DRX) do compósito Ba-Co-Fe calcinado a 900°C , o qual apresentou ferrita de bário (BaFe_2O_4) com estrutura cristalina espinélio invertido (Ficha COD 5910063) como fase principal e fase secundária a hexaferrita de bário ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) (Ficha COD 1008328). Houve também a formação das fases remanescentes, hematita e ferrita de cobalto. A hematita (Fe_2O_3) (Ficha COD 9011503 e Ficha COD 1520612). A ferrita de cobalto (CoFe_2O_3) com estrutura espinélio (Ficha COD 5910063). A amostra calcinada apresentou tamanho de cristalito 27,47 nm e cristalinidade de 72,1%.

Na Figura 18 se encontram as curvas de TG e DTG do compósito Ba-Co-Fe em estudo. Na temperatura de 120°C os picos exotérmicos correspondem a evaporação de água adsorvida. O intervalo de 250 a 400°C corresponde a remoção de água quimicamente adsorvida como reportado por Darezereshki (2011).

O intervalo de temperatura entre 510 a 550°C refere-se possivelmente à transformação polimórfica da estrutura cristalina hexagonal (hematita- $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) para o espinélio invertido

(magnetita- Fe_3O_4). As perdas de massa localizadas entre 600 e 870°C ocorrem devido a decomposição do BaCO_3 e perda de CO_2 com perdas de massa de 2,40% (Ştefan, Nicolicescu e Olei, 2013).

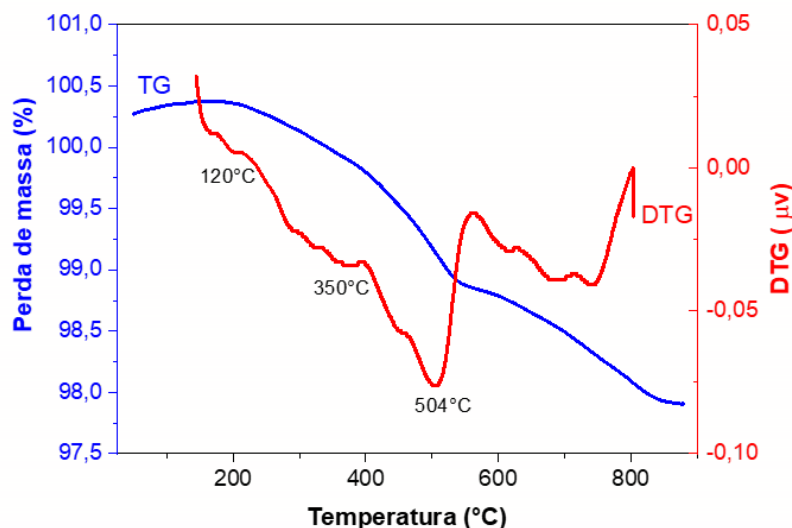


Figura 18. Curva TG/DTG do compósito Ba-Co-Fe.

Os resultados da cromatografia gasosa dos produtos reacionais das reações de esterificação e transesterificação na Figura 19 revelam o desempenho catalítico do composto Ba-Co-Fe com e sem calcinação. Os dois nanocatalisadores não apresentaram conversão significativa. De maneira geral, pode-se afirmar que o nanocatalisador não apresentou atividade considerável, e isto pode ser em consequência das condições reacionais em que foram executadas as reações químicas de produção de biodiesel, as quais não favoreceram sinergia eficiente entre as espécies químicas componentes da mistura.

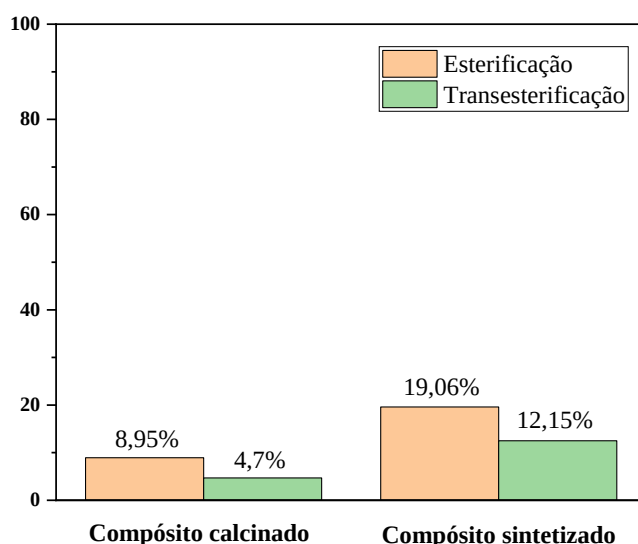


Figura 19. Cromatografia gasosa dos biodieseis originados da esterificação e da transesterificação utilizando o compósito Ba-Co-Fe calcinado e não calcinado como nanocatalisador.

Outro provável motivo para os baixos índices de conversões pode ser atribuído a área superficial útil, dado que na catálise heterogênea a atividade catalítica se dá em função de características como o baixo tamanho de partícula e pela alta área superficial, ou seja, os nanocatalisadores possuem sítios ativos que promovem ação catalítica eficientemente, no entanto, neste caso particular do compósito Ba-Co-Fe, devido à alta temperatura de síntese, foi favorecido um aumento do tamanho de partícula, tal processo foi ainda mais pronunciado para o compósito ao ser calcinado. Com o aumento do tamanho de partícula, sua área de superfície sofre uma redução, consequentemente a atividade catalítica é comprometida, sendo reduzida. Estudos sobre as condições de síntese do nanocatalisador Ba-Co-Fe, tratamento térmico, bem como sobre as condições das variáveis independentes que foram utilizadas nas reações de transesterificação e esterificação, como temperatura, tempo e razão óleo:álcool, devem ser detalhadamente explorados em busca de melhorar a atividade catalítica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O compósito Ba-Co-Fe foi sintetizado por reação de combustão com sucesso, calcinado a 900°C e testado como nanocatalisador na produção de biodiesel por catálise heterogênea, utilizando reações de transesterificação e esterificação com o óleo de soja e óleo residual de fritura, respectivamente, por rota metílica. O DRX do compósito Ba-Co-Fe apresentou como fase principal a magnetita (Fe_3O_4), como secundárias a ferrita de bário (BaFe_2O_4) e a hexaferrita Y ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$). O compósito calcinado apresentou ferrita de bário BaFe_2O_3 com estrutura de espinélio invertido como fase majoritária, seguida das fases secundárias da hexaferrita de Ba tipo M ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), fase espinélio da ferrita de cobalto CoFe_2O_4 e hematita Fe_2O_3 . Na análise termogravimétrica observou-se uma perda de massa total de apenas 2,074%, o que confirmou a boa estabilidade do nanocatalisador sintetizado. A conversão em ésteres na transesterificação foi de 12,15% e na esterificação foi de 19,06% quando utilizado o compósito Ba-Co-Fe como sintetizado, e quando calcinado, a transesterificação propiciou conversão de 4,7%, e a esterificação 8,95%. Os resultados evidenciam que o desempenho catalítico do compósito Ba-Co-Fe como sintetizado e calcinado, foi baixo. Pode-se atribuir esse resultado ao baixo sinergismo reacional favorecido pelas condições reacionais desfavoráveis, como também a diminuição da área superficial do nanocatalisador causada pela alta temperatura de calcinação, sendo assim, é necessário um estudo mais aprofundado para otimização das condições reacionais e testes adicionais do nanocatalisador sem o tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- Abukhadra, M. R.; Sayed, M. A. K⁺ trapped kaolinite (Kaol/K⁺) as low cost and eco-friendly basic heterogeneous catalyst in the transesterification of commercial waste cooking oil into biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v. 177, p. 468-476, 2018.
- Acevedo, J. C.; Urbina, N. A.; Acevedo, A. Z.; Becerra, L. C.; Arenas, E. Analysis of the biodiesel production yield from waste frying oil. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1126, p. 012006, 2018.

Ahmad, M.; Ali, Q.; Ali, I.; Ahmad, I.; Khan, M. A.; Akhtar, M. N.; Murtaza, G.; Rana, M. Effects of Sr-substitution on the structural and magnetic behavior of Ba-based Y-type hexagonal ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 580, p. 23-28, 2013.

Ahmad, M.; Khan, M. A.; Zafar, M.; Sultana, S. Practical handbook on biodiesel production and properties. New York: CRC Press Taylor and Francis Group, 2013.

Ahmed, M.; Mansour, S.; Ismael, H. A comparative study on the magnetic and electrical properties of $MFe_{12}O_{19}$ (M= Ba and Sr)/ $BiFeO_3$ nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 378, p. 376-388, 2015.

Alaei, S.; Haghighi, M.; Rahmanivahid, B.; Shokrani, R.; Naghavi, H. Conventional vs. hybrid methods for dispersion of MgO over magnetic Mg-Fe mixed oxides nanocatalyst in biofuel production from vegetable oil. *Renewable Energy*, v. 154, p. 1188-1203, 2020.

Albanese, G. Recent advances in hexagonal ferrites by the use of nuclear spectroscopic methods. *Le Journal de Physique Colloques*, v. 38, n. C1, p. C1-85-C1-94, 1977.

Alcañiz-Monge, J.; El Bakkali, B.; Trautwein, G.; Reinoso, S. Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 224, p. 194-203, 2018.

Ali, R. M.; Elkatory, M. R.; Hamad, H. A. Highly active and stable magnetically recyclable $CuFe_2O_4$ as a heterogeneous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel. *Fuel*, v. 268, p. 117297, 2020.

Alhwaitat, E. S.; Mahmood, S. H.; Al-Hussein, M.; Mohsen, O. E.; Maswadeh, Y.; Bsoul, I.; Hammoudeh, A. Effects of synthesis route on the structural and magnetic properties of $Ba_3Zn_2Fe_{24}O_{41}$ (Zn_2Z) nanocrystalline hexaferrites. *Ceramics International*, v. 44, n. 1, p. 779-787, 2018.

ANP - Agência Nacional de Petróleo.

Disponível em: >[http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/anuario 2020.pdf](http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2020/anuario%2020.pdf)> Acesso em: 26/07/2021.

Araújo, R. O.; Santos, V. O.; Ribeiro, F. C.; Chaar, J. D. S.; Pereira, A. M.; Falcão, N. P.; Souza, L. K. Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, v. 228, p. 113636, 2021.

Ashok, A.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. Structural, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) spinel nano particles for transesterification of used cooking oil. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 780, p. 816-828, 2019.

Ashok, A.; Ratnaji, T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J. Magnetically separable $Zn_{1-x}Cu_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) nanocatalysts for the transesterification of waste cooking oil. *Advanced Powder Technology*, v. 31, n. 6, p. 2573-2585, 2020.

Ashok, A.; Ratnaji, T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J.; Pragash, R. G.. Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renewable Energy*, v. 163, p. 480-494, 2021.

Ashjari, M.; Garmroodi, M.; Asl, F. A.; Emampour, M.; Yousefi, M.; Ilish, M. P.; Mohammadi, M. Application of multi-component reaction for covalent immobilization of two

lipases on aldehyde-functionalized magnetic nanoparticles; production of biodiesel from waste cooking oil. *Process Biochemistry*, v. 90, p. 156-167, 2020.

Bao, S.; Shen, C.; Wu, X.; Cao, J.; Zhao, C.; Wang, W.; Fu, Y. Transesterification of tree-born oil with novel magnetic biobased heteropolyacid prepared via in-situ reaction. *Industrial Crops and Products*, v. 164, p. 113342, 2021.

Bellido, J. D. A.; Almeida, M. M.; Cotta, A. L. S.; Júlio, J. P. O.; Vaz, C. A. S. Fotocatálise Heterogênea Aplicada no Tratamento do Corante Rodamina B–Uso de Catalisador de TiO₂ sob Radiação UV. *E-Xacta*, v. 12, n. 1, p. 11-19, 2019.

BEN - Balanço Energético Nacional. Relatório Síntese do Balanço Energético Nacional 2021, ano base 2020. Empresa de Pesquisa Energética – EPE/MME, 2021.

Booramurthy, V. K.; Kasimani, R.; Subramanian, D.; Pandian, S. Production of biodiesel from tannery waste using a stable and recyclable nano-catalyst: an optimization and kinetic study. *Fuel*, v. 260, p. 116373, 2020.

Borah, M. J.; Das, A.; Das, V.; Bhuyan, N.; Deka, D. Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalyst. *Fuel*, v. 242, p. 345-354, 2019.

Borah, M. J.; Devi, A.; Saikia, R. A.; Deka, D. Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by in-situ decorated TiO₂ on reduced graphene oxide nanocomposite. *Energy*, v. 158, p. 881-889, 2018.

Borges, M. E.; Díaz, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, p. 2839-2849, 2012.

Cao, X.; Xu, H.; Li, F.; Zou, Y.; Ran, Y.; Ma, X.; Cao, Y. One-step direct transesterification of wet yeast for biodiesel production catalyzed by magnetic nanoparticle-immobilized lipase. *Renewable Energy*, v. 171, p. 11-21, 2021.

Ciola, R. Fundamentos da catálise. 1ª edição. São Paulo: Editora, 1981.

Costa, A. C. F. M.; Vieira, L. G. F.; Silva, V. J.; Torquato, R. A.; Portela, F. A.; Oliveira, J. B. L.; Kiminami, R. H. G.; Santos, C. P. Ferritas Ni-Cu-Zn Preparadas por Reação de Combustão: Síntese e Caracterização. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 2, n. 1, 2007.

Costa, A.; Kiminami, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista de Propriedade Industrial–RPI*, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: *Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing)*. 1st. ed., Ed. American Scientific Publishers, p. 375-392, 2009.

Changmai, B.; Rano, R.; Vanlalveni, C.; Rokhum, L. A novel Citrus sinensis peel ash coated magnetic nanoparticles as an easily recoverable solid catalyst for biodiesel production. *Fuel*, v. 286, p. 119447, 2021.

Dadhania, H.; Raval, D.; Dadhania, A. Magnetically separable heteropolyanion based ionic liquid as a heterogeneous catalyst for ultrasound mediated biodiesel production through esterification of fatty acids. *Fuel*, v. 296, p. 120673, 2021.

Đặng, T.-H.; Chen, B.-H.; Lee, D.-J. Optimization of biodiesel production from transesterification of triolein using zeolite LTA catalysts synthesized from kaolin clay. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 79, p. 14-22, 2017.

Dantas, J. Síntese e avaliação do desempenho de catalisadores a base de ferritas Ni-Zn dopada com Cobre na reação de transesterificação de óleo vegetal em biodiesel. 127f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, 2012.

Dantas, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na produção de biodiesel. 180f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2016.

Dantas, J.; Costa, A.C.F.M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1ª ed., Editora Poisson, Cap. 23, p. 158-187, 2019b.

Dantas, J.; Leal, E.; Araújo, N. O.; Pereira, K. R. O.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M. Síntese de ferrita do tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. (Ed.). *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1ª edição. Belo Horizonte-MG: Poisson, Cap. 25, p. 202-218, 2019a.

Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R.H.G.A.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13 (1), p. 3026-3042, 2020.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.; Cornejo, D.; Costa, A. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, v. 191, p. 463-471, 2017.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A. B.; Silva, A. S. A.; Costa, A. C. F. D. M. Synthesis, Characterization and Catalytic Performance of Mixed Nanoferrites Submitted to Transesterification and Esterification Reaction Using Methyl and Ethyl Route for Biodiesel Production. *Revista Matéria* (Rio de Janeiro), v. 21, n. 4, p. 1080-1093, 2016.

Dantas, J.; Santos, J. R. D.; Cunha, R. B. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

Darezereshki, E. One-step synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nano-particles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, v. 65, n. 4, p. 642-645, 2011.

- Ding, J.; Zhou, C.; Wu, Z.; Chen, C.; Feng, N.; Wang, L.; Guan, G. Core-shell magnetic nanomaterial grafted spongy-structured poly (ionic liquid): A recyclable brönsted acid catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, v. 616, p. 118080, 2021.
- Du, L.; Ding, S.; Li, Z.; Lv, E.; Lu, J.; Ding, J. Transesterification of castor oil to biodiesel using NaY zeolite-supported La₂O₃ catalysts. *Energy Conversion and Management*, v. 173, p. 728-734, 2018.
- Ebrahimi, F.; Sajjadi, S. A.; Babakhani, A. On the role of structural variables in magnetic properties of Co_(1-x)Ni_xFe₂O₄ nanoferrites. *Ceramics International*, v. 45, n. 16, p. 20921-20928, 2019.
- El-Batal, A.; Farrag, A.; Elsayed, M.; El-Khawaga, A. Biodiesel production by *Aspergillus niger* lipase immobilized on barium ferrite magnetic nanoparticles. *Bioengineering*, v. 3, n. 2, p. 14, 2016.
- EPE – Empresa de Pesquisa Energética < https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-479/topico-528/BEN2020_sp.pdf > Acesso em: 26/07/2021.
- Esmi, F.; Nematian, T.; Salehi, Z.; Khodadadi, A. A.; Dalai, A. K. Amine and aldehyde functionalized mesoporous silica on magnetic nanoparticles for enhanced lipase immobilization, biodiesel production, and facile separation. *Fuel*, v. 291, p. 120126, 2021.
- Falcão, M. D. S.; Garcia, M. A. S.; Moura, C. V. R. D.; Nicolodi, S.; Moura, E. M. D. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetically recoverable SrO/CoFe₂O₄ nanocatalyst for biodiesel production from babassu oil transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. São Paulo. v. 29, n. 4, p. 845-855, 2018.
- Farias, A. F. F.; Moura, K. F.; Souza, J. K.; Lima, R. O.; Nascimento, J. D.; Cutrim, A. A.; Longo, E.; Araujo, A. S.; Carvalho-Filho, J. R.; Souza, A. G. Biodiesel obtained by ethylic transesterification using CuO, ZnO and CeO₂ supported on bentonite. *Fuel*, v. 160, p. 357-365, 2015.
- Farooq, M.; Ramli, A.; Naeem, A.; Mahmood, T.; Ahmad, S.; Humayun, M.; Islam, M. G. U. Biodiesel production from date seed oil (*Phoenix dactylifera* L.) via egg shell derived heterogeneous catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 132, p. 644-651, 2018.
- Fatimah, I.; Rubiyanto, D.; Taushiyah, A.; Najah, F. B.; Azmi, U.; Sim, Y.-L. Use of ZrO₂ supported on bamboo leaf ash as a heterogeneous catalyst in microwave-assisted biodiesel conversion. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 12, p. 100129, 2019.
- Ferreira, K. B.; Pimentel, P. M. Síntese de perovskitas tipo LnCrO₃ pelo método de auto-combustão assistida por micro-ondas. In: *XX Seminário de Iniciação Científica da UFERSA*, 2014.
- Gebremariam, S.; Marchetti, J. Economics of biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 168, p. 74-84, 2018.
- Gebremariam, S. N.; Marchetti, J. M. Economics of biodiesel production: Review. *Energy Conversion and Management*, v. 168, p. 74-84, 2018.

Gonçalves, M. A.; Mares, E. K. L.; Zamian, J. R.; Rocha, F. G. N.; Conceição, L. R. V. Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using magnetic acid heterogeneous catalyst $\text{MoO}_3/\text{SrFe}_2\text{O}_4$. *Fuel*, v. 304, p. 121463, 2021.

Goyal, A.; Bansal, S.; Singhal, S. Facile reduction of nitrophenols: Comparative catalytic efficiency of MFe_2O_4 (M= Ni, Cu, Zn) nano ferrites. *International journal of hydrogen energy*, v. 39, n. 10, p. 4895-4908, 2014.

Guldhe, A.; Singh, P.; Ansari, F. A.; Singh, B.; Bux, F. Biodiesel synthesis from microalgal lipids using tungstated zirconia as a heterogeneous acid catalyst and its comparison with homogeneous acid and enzyme catalysts. *Fuel*, v. 187, p. 180-188, 2017.

He, L.; Wang, J.; Zhao, Y.; Liu, J.; Zhong, Z.; Zhang, C. (00h) BaM filled core-shell $\text{Co}_2\text{Y@PANI}$ ferrite-polymer composite for enhanced microwave absorption performances. *Materials Chemistry and Physics*, v. 219, p. 390-398, 2018.

Hossain, M.; Siddik Bhuyan, M.; Alam, A.; Seo, Y. Biodiesel from hydrolyzed waste cooking oil using a $\text{S-ZrO}_2/\text{SBA-15}$ super acid catalyst under sub-critical conditions. *Energies*, v. 11, n. 2, p. 299, 2018.

Jain, S.; Adiga, K.; Verneker, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

Jenie, S. A.; Kristiani, A.; Khaerudini, D. S.; Takeishi, K. Sulfonated magnetic nanobiochar as heterogeneous acid catalyst for esterification reaction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 4, p. 103912, 2020.

Joorasty, M.; Hemmati, A.; Rahbar-Kelishami, A. $\text{NaOH}/\text{clinoptilolite-Fe}_3\text{O}_4$ as a novel magnetic catalyst for producing biodiesel from *Amygdalus scoparia* oil: Optimization and kinetic study. *Fuel*, v. 303, p. 121305, 2021.

Jiang, J. Wang, S., Kong, Y., Yan, W., Chen, H., Liu, L., Li, J. Well-defined core-shell nanostructural block copolymer supported recyclable Bronsted acidic ionic liquid catalyst for the synthesis of biodiesel. *European Polymer Journal*, v. 140, p. 109922, 2020.

Jonker, G.; Wijn, H.; Braun, P. A new class of oxidic ferromagnetic materials with hexagonal crystal structures. *Proceedings of the IEE-Part B: Radio and Electronic Engineering*, v. 104, n. 5S, p. 249-254, 1957.

Junior, E. G. S.; Justo, O. R.; Perez, V. H.; Silva, M, F.; Reyero, I.; Serrano-Lotina, A.; Mompean, F. J. Biodiesel synthesis using a novel monolithic catalyst with magnetic properties ($\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Sepiolite}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) by ethanolic route. *Fuel*, v. 271, p. 117650, 2020.

Kashid, P.; Velhal, N.; Kulkarni, G.; Kandesar, P.; Ruikar, D.; Puri, V. Influence of Co^{++} ion concentration on magnetic and microwave properties of $\text{Ba}_{(4-x)}\text{Co}_{(2+x)}\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ (Ba-MY) hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 29, n. 3, p. 1748-1758, 2018.

Kaur, M.; Malhotra, R.; Ali, A. Tungsten supported Ti/SiO_2 nanoflowers as reusable heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 116, p. 109-119, 2018.

Komalavalli, P.; Banu, I. S.; Anwar, M. S. Magnetoelectric coupling of manganese ferrite–potassium niobate lead-free composite ceramics synthesized by solid state reaction method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 30, n. 4, p. 3411-3417, 2019.

Kumar, D.; Singh, B.; Banerjee, A.; Chatterjee, S. Cement wastes as transesterification catalysts for the production of biodiesel from Karanja oil. *Journal of cleaner production*, v. 183, p. 26-34, 2018.

Khoobakht, G.; Kheiralipour, K.; Yuan, W.; Seifi, M. R.; Karimi, M. Desirability function approach for optimization of enzymatic transesterification catalyzed by lipase immobilized on mesoporous magnetic nanoparticles. *Renewable Energy*, v. 158, p. 253-262, 2020.

Lam, M. K.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnol Adv*, v. 28, n. 4, p. 500-18, 2010.

Leal, E. Avaliação da formação do híbrido $\text{NiFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e sua performance na imobilização da GOx. *Revista Matéria*, v. 23, n. 1, 2018.

Leal, E.; Basílio, S. T.; Dantas, J.; Richa, P.; Lima, R. C.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

Leal, E.; Dantas, J.; Nascimento, A. C. C.; Macedo, R. A. S.; Lima, R. C.; Costa, A. C. F. M. Estudo da Síntese da Hexaferrita $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ por Combustão: Avaliação Estrutural e Morfológica. In: *X Encontro Técnico de Materiais e Química*, Rio de Janeiro - 27 a 29 novembro, 2019.

Lee, S. L.; Wong, Y. C.; Tan, Y. P.; Yew, S. Y. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 93, p. 282-288, 2015.

Li, H.; Wang, Y.; Ma, X.; Wu, Z.; Cui, P.; Lu, W.; Wang, Y. A novel magnetic CaO-based catalyst synthesis and characterization: Enhancing the catalytic activity and stability of CaO for biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, v. 391, p. 123549, 2020.

Li, J.; Zhang, J.; Shen, S.; Zhang, B.; William, W. Y. Magnetic responsive *Thermomyces lanuginosus* lipase for biodiesel synthesis. *Materials Today Communications*, v. 24, p. 101197, 2020.

Liu, K.; Wang, R.; Yu, M. An efficient, recoverable solid base catalyst of magnetic bamboo charcoal: Preparation, characterization, and performance in biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 127, p. 531-538, 2018.

Loures, C. C.; Amaral, M. S.; Rós, P. C.; Zorn, S. M.; Castro, H. F.; Silva, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, v. 211, p. 261-268, 2018.

Mapossa, A. B.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.

Mapossa, A.; Dantas, J.; Diniz, V.; Silva, M.; Kiminami, R.; Costa, A. Síntese e caracterização do ferroespinélio $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$: avaliação de desempenho na esterificação metílica e etílica. *Cerâmica*, v. 63, n. 366, p. 223-232, 2017.

Mapossa, A. B.; Dantas, J.; Kiminami, A.; Silva, M. R.; Costa, A. Síntese do ferroespinélio ZnFe_2O_4 e avaliação do seu desempenho em reações de esterificação e transesterificação via rota metílica. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 10, n. 3, p. 137-143, 2015.

Mendes, M. D. S. L.; Ramos, G. S. M.; Fernandes, M. A.; Neves, S.; Pedrosa, M. S. Síntese e Caracterização de Material Nanoparticulado a Base De $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 . *Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, ISSN: 1984-5693, v. 11, p. 55, 2019.

Mendonça, I. M.; Paes, O. A.; Maia, P. J.; Souza, M. P.; Almeida, R. A.; Silva, C. C.; Duvoisin JR, S.; Freitas, F. A. New heterogeneous catalyst for biodiesel production from waste tucumã peels (*Astrocaryum aculeatum* Meyer): Parameters optimization study. *Renewable Energy*, v. 130, p. 103-110, 2019.

Mijone, P. D.; Bôas, R. N. V.; Bento, H. B.; Reis, C. E. R.; Castro, H. F. Coating and incorporation of iron oxides into a magnetic-polymer composite to be used as lipase support for ester syntheses. *Renewable Energy*, v. 149, p. 1167-1173, 2020.

Murillo, G.; Ali, S. S.; Sun, J.; Yan, Y.; Bartocci, P.; El-Zawawy, N.; Azab, M.; He, Y.; Fantozzi, F. Ultrasonic emulsification assisted immobilized *Burkholderia cepacia* lipase catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production in a novel reactor design. *Renewable Energy*, v. 135, p. 1025-1034, 2019.

Naushad, M.; Ahamad, T.; Khan, M. R. Fabrication of magnetic nanoparticles supported ionic liquid catalyst for transesterification of vegetable oil to produce biodiesel. *Journal of Molecular Liquids*, v. 330, p. 115648, 2021.

Naghavi, H.; Haghighi, M.; Shokrani, R.; Mohammadpour, M. Microwave combustion vs. conventional fabrication of high active and reusable magnesium ferrite nanostructure for transformation of sunflower oil to green fuel. *Industrial Crops and Products*, v. 156, p. 112813, 2020.

Nascimento, A. C. C.; Leal, E. Estudo da síntese da hexaferrita $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ por reação de combustão variando o tipo de recipiente utilizado durante a síntese visando futuras aplicações como absorvedores magnéticos. In: *XV Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Campina Grande*, Campina Grande/PB, v. 1, 2018.

Nascimento, A. C. C.; Leal, E.; Dantas, J.; Pontes, J. R. M.; Lima, R. C.; Costa, A. C. F. M. Avaliação Microestrutural e Textural da Nanoferrita Magnética de Co-Ba obtida via Combustão visando Aplicação como Mare. In: *X Encontro Técnico de Materiais e Química* Rio de Janeiro - 27 a 29 novembro 2019a.

Nascimento, A. C. C.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Leal, E. Avaliação da Síntese por Reação de Combustão da Nanoferrita Co_2Z visando Aplicação como Mare. Comunicação Oral (CO). In: *IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências*, Centro de Convenções Raymundo Asfora, Campina Grande/PB, 22 a 24 de agosto de 2019b.

Nayebzadeh, H.; Naderi, F.; Rahmanivahid, B. Assessment the synthesis conditions of separable magnetic spinel nanocatalyst for green fuel production: Optimization of

transesterification reaction conditions using response surface methodology. *Fuel*, v. 271, p. 117595, 2020.

Nematian, T.; Salehi, Z.; Shakeri, A. Conversion of bio-oil extracted from *Chlorella vulgaris* micro algae to biodiesel via modified superparamagnetic nano-biocatalyst. *Renewable Energy*, v. 146, p. 1796-1804, 2020.

Otera, J.; Nishikido, J. Esterification Methods, Reactions, and Applications. Federal Republic of Germany: Wiley-PCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010. ISBN 978-3-527-32289-3.

Pereira, T. C. M. A. Propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas de ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$) para aplicação em dispositivos de micro-ondas. 2019.

Piotrowski, K., Mondal, K., Lorethova, H., Stonawski, L., Szymański, T., & Wiltowski, T. Effect of gas composition on the kinetics of iron oxide reduction in a hydrogen production process. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 30, n. 15, p. 1543-1554, 2005.

Pontes, J. R. M. Síntese do Compósito $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ e sua Avaliação Catalítica na Produção de Biodiesel. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), Paraíba, Brasil, 2020.

Pontes, J. R. M.; Leal, E.; Costa, A. C. F. M. Estudo da atividade catalítica do compósito cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para produção de biodiesel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 15, n. 1, p. 43-49, 2020, ISSN 1809-8797.

Pontes, J. R. M.; Nascimento, A. C. C.; Leal, E.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Estudo da Obtenção de Ester Metílico Utilizando o Compósito Cerâmico Ba-Co-Fe como Catalisador. In: *Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências*, Centro de Convenções Raymundo Asfora, Campina Grande/PB, 22 a 24 de agosto de 2019.

Prinsen, P.; Luque, R.; González-Arellano, C. Zeolite catalyzed palmitic acid esterification. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 262, p. 133-139, 2018.

Pullar, R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, v. 57, n. 7, p. 1191-1334, 2012.

Quah, R. V.; Tan, Y. H.; Mubarak, N. M.; Kansedo, J.; Khalid, M.; Abdullah, E. C.; Abdullah, M. O. Magnetic biochar derived from waste palm kernel shell for biodiesel production via sulfonation. *Waste Management*, v. 118, p. 626-636, 2020.

Rahimi, T.; Kahrizi, D.; Feyzi, M.; AhmadvandI, H. R.; Mostafaei, M. Catalytic performance of $\text{MgO}/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanocatalyst for biodiesel production of *Camelina sativa* seed oil: Optimization by RSM-CCD method. *Industrial Crops and Products*, v. 159, p. 113065, 2021.

Raia, R. Z.; Silva, L. S.; Marcucci, S. M. P.; Arroyo, P. A. Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil by simultaneous esterification and transesterification using sulphated zirconia. *Catalysis Today*, v. 289, p. 105-114, 2017.

Roschat, W.; Phewphong, S.; Khunchalee, J.; Moonsin, P. Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst. *Materials Today: Proceedings*, v. 5, n. 6, p. 13916-13921, 2018.

- Roschat, W.; Phewphong, S.; Thangthong, A.; Moonsin, P.; Yoosuk, B.; Kaewpuang, T.; Promarak, V. Catalytic performance enhancement of CaO by hydration-dehydration process for biodiesel production at room temperature. *Energy Conversion and Management*, v. 165, p. 1-7, 2018.
- Sabzevar, A.; Ghahramaninezhad, M.; Shahrak, M. N. Enhanced biodiesel production from oleic acid using TiO₂-decorated magnetic ZIF-8 nanocomposite catalyst and its utilization for used frying oil conversion to valuable product. *Fuel*, v. 288, p. 119586, 2021.
- Safakish, E.; Nayebzadeh, H.; Saghatoleslami, N.; Kazemifard, S. Comprehensive assessment of the preparation conditions of a separable magnetic nanocatalyst for biodiesel production from algae. *Algal Research*, v. 49, p. 101949, 2020.
- Sanli, H.; Alptekin, E.; Canakci, M. Production of Fuel Quality Ethyl Ester Biodiesel: 1. Laboratory-Scale Optimization of Waste Frying Oil Ethanolysis, 2. Pilot-Scale Production with the Optimal Reaction Conditions. *Waste and Biomass Valorization*, 2018.
- Shan, R.; Lu, L.; Shi, Y.; Yuan, H.; Shi, J. Catalysts from renewable resources for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, v. 178, p. 277-289, 2018.
- Silva, C. A.; Conejero, M. A.; Ribeiro, E. C. B.; Batalha, M. O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. *Renewable Energy*, v. 133, p. 1147-1157, 2019.
- Silva, D. F. F.; Silva, P. B.; Santos, A. F.; Andrade, J. G.; Albuquerque, I. L. Tratamento de efluente têxtil através de processo oxidativo avançado (H₂O₂/TiO₂/UV). *Revista Geama*, v. 4, n. 3, p. 4-9, 2018.
- Silva, A. L.; Dantas, J.; Vasconcelos, E.; Albuquerque, I.; Costa, A. C. Ferrospinel como catalisador na esterificação de materiais graxos de baixa qualidade para produção de biodiesel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 12, n. 3, 2017.
- Silva, A. L.; Farias, A. F. F.; Costa, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. *Cerâmica*, v. 65, p. 13-27, 2019.
- Shalini, P.; Deepanraj, B.; Vijayalakshmi, S.; Ranjitha, J. Synthesis and characterisation of lipase immobilised magnetic nanoparticles and its role as a catalyst in biodiesel production. *Materials Today: Proceedings*, 2021.
- Ştefan, I.; Nicolicescu, C.; Olei, A. Thermogravimetric studies on the BHF synthesis of BaCO₃ and α-Fe₂O₃ mixtures processed by mechanical alloying. *Journal of opt. and adv. Mat*, v. 15, n. 7-8, p. 774-780, 2013.
- StoneX. Lodi, A. L. Produção de biodiesel avança 9% em 2020, mesmo com pandemia e reduções temporárias da mistura obrigatória. 2021.
- Sulaiman, N. I.; Bakar, M. A.; Bakar, N. H. H. A.; Hussin, M. H. Sol-gel synthesis of barium hexaferrite and their catalytic application in methyl ester synthesis. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, IOP Publishing, p.012103, 2019.

Tang, R.; Jiang, C.; Zhou, H.; Yang, H. Effects of composition and temperature on the magnetic properties of $(\text{Ba,Sr})_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z type hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 658, p. 132-138, 2016.

Tang, Z.-E.; Lim, S.; Pang, Y.-L.; Ong, H.-C.; Lee, K.-T. Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 92, p. 235-253, 2018.

Tulashie, S. K.; Kalita, P.; Kotoka, F.; Segbefia, O. K.; Quarshie, L. Biodiesel production from shea butter: A suitable alternative fuel to premix fuel. *Materialia*, v. 3, p. 288-294, 2018.

Veiga, J. P. S.; Malik, A.; Lenzen, M.; Ferreira Filho, J. B. D. S.; Romanelli, T. L. Triple-bottom-line assessment of São Paulo state's sugarcane production based on a Brazilian multi-regional input-output matrix. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 666-680, 2018.

Verma, A. S.; Gupta, A.; Kumar, R.; Chhabra, S. Study of the Recent Catalysts Utilized In Biofuels Production. *International Journal of Applied Engineering Research*, v. 13, n. 6, p. 303-307, 2018.

Vieira, J.; Sousa, T.; Rosas, L.; Lima, A.; Ronconi, C.; Mota, C. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. *Química Nova*, v. 41, n. 1, p. 10-6, 2018.

Wheatley, A.; Changmai, B.; Rano, R.; Haldar, G.; Selvaraj, M.; Rokhum, S. L. A magnetically separable acid-functionalized nanocatalyst for biodiesel production. *Fuel*, 305, 121576, 2021.

Yahya, S.; Razali, F. H.; Harun, F. W. Physicochemical Properties of Refined Palm Cooking Oil and Used Palm Cooking Oil. *Materials Today: Proceedings*, v. 19, p. 1166-1172, 2019.

Xie, W.; Wang, H. Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on core-shell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brønsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils. *Fuel*, v. 283, p. 118893, 2021.

Xie, W.; Gao, C.; Li, J. Sustainable biodiesel production from low-quantity oils utilizing $\text{H}_6\text{PV}_3\text{MoW}_8\text{O}_{40}$ supported on magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$ composites. *Renewable Energy*, v. 168, p. 927-937, 2021.

Xie, W.; Xiong, Y.; Wang, H. Fe_3O_4 -poly (AGE-DVB-GMA) composites immobilized with guanidine as a magnetically recyclable catalyst for enhanced biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 174, p. 758-768, 2021.

Xie, W.; Huang, M. Fabrication of immobilized *Candida rugosa* lipase on magnetic Fe_3O_4 -poly (glycidyl methacrylate-co-methacrylic acid) composite as an efficient and recyclable biocatalyst for enzymatic production of biodiesel. *Renewable Energy*, v. 158, p. 474-486, 2020.

Xie, W.; Wang, H. Immobilized polymeric sulfonated ionic liquid on core-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ composites: A magnetically recyclable catalyst for simultaneous transesterification and esterifications of low-cost oils to biodiesel. *Renewable Energy*, v. 145, p. 1709-1719, 2020.

Xie, W.; Wang, H. Synthesis of heterogenized polyoxometalate-based ionic liquids with Brönsted-Lewis acid sites: A magnetically recyclable catalyst for biodiesel production from low-quality oils. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 87, p. 162-172, 2020.

Zamanhuri, N. S. A.; Hanafi, M. F.; Sapawe, N. Characterization and physicochemical properties of biodiesel produced from waste cooking oil (WCO) using magnetic alumina-ferric oxide nanoparticles catalyst. *Materials Today: Proceedings*, v. 31, p. A122-A125, 2020.

Zhao, R.; Yang, X.; Li, M.; Peng, X.; Wei, M.; Zhang, X.; Li, J. Biodiesel preparation from *Thlaspi arvense* L. seed oil utilizing a novel ionic liquid core-shell magnetic catalyst. *Industrial Crops and Products*, v. 162, p. 113316, 2021.

Zhang, P.; Liu, P.; Fan, M.; Jiang, P.; Haryono, A. High-performance magnetite nanoparticles catalyst for biodiesel production: Immobilization of 12-tungstophosphoric acid on SBA-15 works effectively. *Renewable Energy*, v. 175, p. 244-252, 2021.

Zhang, X.; Yue, Z.; Meng, S.; Peng, B.; Yuan, L. Magnetic and electrical properties of Z-type hexaferrites sintered in different atmospheres. *Materials Research Bulletin*, v. 65, p. 238-242, 2015.

Zhong, L.; Jiao, X.; Hu, H.; Shen, X.; Zhao, J.; Feng, Y.; Jia, S. Activated magnetic lipase-inorganic hybrid nanoflowers: A highly active and recyclable nanobiocatalyst for biodiesel production. *Renewable Energy*, v. 171, p. 825-832, 2021.

Capítulo 4

SÍNTESE DE Al_2O_3 VIA REAÇÃO DE COMBUSTÃO PARA UTILIZAÇÃO COMO SUPORTE CATALÍTICO DO Ni VISANDO A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Normanda Lino de Freitas
Genival Júnior Leôncio Vieira
Joelda Dantas
Gabrielle de Sousa Brito
Talita Kênya Oliveira Costa
Elvia Leal

RESUMO: Os catalisadores são utilizados na maioria dos processos industriais de transformação química. Por essa razão, vários grupos de pesquisa se concentram no desenvolvimento e aperfeiçoamento destes materiais, com foco na seletividade, eficiência e potencial de reutilização. Nesse contexto, catalisadores heterogêneos (sólidos) se destacam, devido à facilidade de separá-los do meio reacional ao fim do processo. O objetivo deste trabalho foi obter o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando alumina sintetizada por reação de combustão, para servir como suporte catalítico para o níquel, este incorporado à alumina mediante impregnação por dispersão física via úmido, visando futura aplicação na produção de biodiesel. Antes e após a impregnação os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X (DRX), Distribuição Granulométrica (DG) e Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). Os resultados indicaram a presença da fase cristalina alumina (Al_2O_3) nas amostras estudadas e, após a impregnação, a segunda fase secundária formada de óxido de níquel (NiO), evidenciando a eficiência da síntese por combustão e da impregnação, respectivamente. Os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ resultaram em aglomerados com diâmetros medianos de 39,2 e 41,4 nm, nesta ordem, e a análise química comprovou a presença dos óxidos trabalhados. A natureza nanométrica dos catalisadores pode sugerir uma boa área específica superficial, na qual espécies reagentes poderão ser adsorvidas e convertidas em produtos mais facilmente, sendo estimulados trabalhos para a avaliação da atividade catalítica do $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em reações de interesse industrial que utilizem o níquel como fase ativa, a exemplo da metanação, como também as reações futuras de transesterificação e esterificação alcoólicas para produção de biodiesel visada.

Palavras-chave: Catalisadores sólidos, alumina, suporte catalítico, níquel.

1. INTRODUÇÃO

O modelo praticado de produção de energia no mundo, que por sinal é ainda bastante dependente dos combustíveis fósseis, induz ao esgotamento dos recursos naturais e gera inúmeros prejuízos de ordem ambiental e de saúde pública. Tais combustíveis não são renováveis e seu uso emite contaminantes atmosféricos intensificadores do efeito estufa. Prasad et al. (2019) afirmaram que o esgotamento rápido de combustíveis fósseis contribui para uma maior degradação ambiental, incluindo poluição do ar, depleção da camada de ozônio e aumento contínuo da temperatura global. Além disso, existem questões políticas-econômicas a serem consideradas, tendo em vista que as reservas dos combustíveis fósseis estão concentradas em poucas regiões do mundo, como também os preços estão sujeitos a instabilidades do mercado.

Por causa disto, fontes alternativas de energia vêm sendo desenvolvidas buscando o melhor aproveitamento dos recursos naturais, bem como a redução dos custos de produção, podendo citar os biocombustíveis por serem renováveis, sendo dentre eles o biodiesel já consolidado a nível global, sob políticas públicas que incentivam principalmente a agricultura familiar e consequentemente impulsionam vantagens socioeconômicas e ambientais. Isto corrobora ao relato de Hiloidhari et al. (2020) de que o desenvolvimento rural sustentável requer recursos benignos e viáveis de energia, além de ser vital para a sustentabilidade econômica, social e ambiental das nações, bem como para a erradicação da pobreza.

Arpia et al. (2021) em seu trabalho sobre as aplicações de aquecimento assistido por micro-ondas para pré-tratamento de biomassa, bem como produção de biocombustível e bioenergia, reportaram que devido as drásticas preocupações com o esgotamento de combustíveis fósseis e a deterioração ambiental, é essencial avançar para uma economia mais sustentável. Por exemplo, neste contexto se enquadram as biorrefinarias, em que de acordo com Sanders e Langeveld (2020) dividem a colheita primária e/ou os resíduos em frações diferentes podendo assim oferecer um maior valor econômico combinado com contribuições de alto volume para o meio ambiente e as pessoas. Grandes volumes de mercado/combinções de alto valor econômico podem ser encontrados para três grupos de produtos, a saber, proteínas para ração animal, produtos químicos e materiais. Outros componentes que são recuperados dessas biorrefinarias podem ser usados para a produção de energia ou reciclados de volta aos campos agrícolas como nutrientes para o solo. Ou seja, conforme Casas-Godoy (2020) são variadas as matérias-primas de biomassa e tecnologias de produção para biocombustíveis líquidos convencionais e avançados (bioálcoois, biodiesel, HVO e aviação), sólidos e gasosos (biometano e bio-hidrogênio), de forma que esses biocombustíveis produzidos em biorrefinarias têm desempenhado um papel fundamental na economia de base biológica, além dos benefícios ambientais derivados de seu uso. Estes autores também reportaram que dentro de uma análise mais detalhada dos dados recentes de aplicação de biocombustíveis e das mais recentes tecnologias em biocombustíveis avançados, fica evidente a grande contribuição dos biocombustíveis para a matriz energética renovável e seu potencial para o desenvolvimento industrial sustentável em um futuro próximo.

Os biocombustíveis líquidos como etanol e biodiesel derivados de fontes renováveis estão sendo desenvolvidos universalmente e podem ser usados de forma direta como substitutos dos combustíveis convencionais, com ou sem nenhuma modificação. O biodiesel derivado da biomassa é uma tecnologia limpa, pois é livre de enxofre, é atóxico, é biodegradável e a sua combustão emite para a atmosfera menos hidrocarbonetos, menos CO_2 e menos material particulado quando comparado ao diesel de petróleo. Faria et al. (2007) reportaram que juntamente com o álcool, o biodiesel vem sendo estudado devido a sua enorme contribuição ambiental, pois reduz qualitativamente e quantitativamente os níveis de

poluição. Suranani et al. (2018) reportaram que atualmente acredita-se que o biodiesel seja a alternativa mais promissora existente que tem a capacidade de resolver a crescente demanda por combustíveis líquidos. Conforme Chhabra et al. (2020) o biodiesel pode ser obtido a partir de recursos comestíveis e não comestíveis no mundo e possui quase 10 a 11% do conteúdo de oxigênio, portanto queima facilmente.

Grande parte da produção mundial de biodiesel ocorre por transesterificação do óleo de soja, utilizando metanol e catalisadores alcalinos via catálise homogênea. De acordo com Singh et al. (2020) entre todos os processos de produção de biodiesel a transesterificação é o processo mais adequado, pois produz biodiesel de alto rendimento com propriedades comparáveis ao diesel, além desse processo também ser viável de acordo com o ponto de vista econômico. Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, o que determina o uso de um determinado tipo de óleo e/ou álcool para a produção de biodiesel em uma determinada região são fatores como a agricultura, o clima e a economia (Saboya, 2012). O biodiesel, produzido principalmente a partir de soja, é uma alternativa para substituir os combustíveis fósseis e diminuir a dependência externa brasileira do diesel petroquímico. No entanto, a soja representa quase 85% dos custos de produção de biodiesel e subsídios governamentais são necessários para viabilizar a produção desse biocombustível (Barreiros et al, 2020).

O Brasil, mesmo diante da pandemia de covid-19, no presente ano de 2020 passou dos Estados Unidos para o primeiro lugar em nível global como maior produtor de soja, em que esta oleaginosa vem a ser o carro chefe da supersafra deste ano. Conforme o IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), no Brasil no total estima-se colher um recorde de 247,4 milhões de toneladas de grãos na safra que se encerra neste ano, de 2,5% superior ao ano 2019 passado. De acordo com a CONAB (Companhia Nacional de Abastecimento) as estimativas dão conta de que a produção total da safra 2019/2020 chegará a marca recorde de 251,4 milhões de toneladas. Na estimativa dada pelo IBGE, na safra encerrada no primeiro semestre foram colhidas 119,9 milhões de toneladas, sendo então 5,6% acima da produção de 2019. Já segundo os cálculos da CONAB foram 120,88 milhões de toneladas, representando um aumento 5,1% se comparado a safra de 2018/2019.

Dessa forma, mesmo em face de outras opções de matérias-primas da biomassa também potenciais, é de se esperar que a produção industrial de biodiesel no Brasil seja focada na utilização de óleo de soja. Consequentemente, isto também tem algumas sérias implicações que levam em conta algumas restrições financeiras existentes na produção de biodiesel, as quais atribui-se às altas onerações de preço de matéria-prima refinada, e além disso, os processos não possibilitam a recuperação e reutilização dos catalisadores homogêneos, como também o descarte das águas residuais produzidas no ciclo de produção. Nisto, enquadra-se positivamente as melhorias promovidas quando da utilização de catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel, especialmente os cerâmicos nanométricos produzidos via síntese por reação de combustão apresentado neste Capítulo, que conforme Dantas e Costa (2019) é um método simples, rápido, não requer equipamentos sofisticados, é eficiente e eficaz na obtenção dos produtos desejados como catalisadores sólidos ativos. No cenário contemporâneo, muitos pesquisadores estão inventando novos métodos e ideias para preparar produtos que favoreçam a obtenção de biodiesel de forma mais sustentável e econômica, contemplando o aperfeiçoamento e otimização das sínteses, diferentes catalisadores heterogêneos, variadas matérias-primas e tipos de reatores (Leal et al., 2012; Dantas et al., 2017; Gupta, Agarwal e Dalai, 2020; Dantas et al., 2020; Mapossa, Dantas e Costa, 2020; Dantas et al., 2021).

De acordo com Xie et al. (2006) tem-se que, embora catalisadores homogêneos, aqueles que estão na mesma fase que os reagentes, apresentem melhor desempenho na

transesterificação e esterificação para a obtenção de biodiesel, os problemas associados a sua utilização estão no elevado consumo de energia, formação de subprodutos indesejados, como sabão pela reação de ácidos graxos livres, alto custo no processo de separação do catalisador homogêneo da mistura reacional, grande quantidade de geração de efluentes durante a separação, limpeza do catalisador e os produtos.

Então, objetivando minimizar os problemas dos processos homogêneos, várias pesquisas têm sido realizadas com o propósito de identificar os melhores catalisadores sólidos (heterogêneos) possíveis de serem aplicados nos processos de obtenção de biodiesel, que podem ser removidos por um simples processo de filtração, reduzindo assim a geração de efluentes e os custos nos processos (Ramos et al., 2011; Leal et al., 2011; Freitas et al., 2019; Dantas et al., 2019a; Simões et al., 2020). Diante dessas considerações, o foco desse Capítulo é apresentar uma investigação do catalisador heterogêneo Ni/ Al_2O_3 , preparado pelo método de combustão e posterior processo de impregnação úmida para futura exploração do comportamento nas reações de transesterificação metílica com vistas na produção de biodiesel do óleo de soja. A escolha do catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/ Al_2O_3) como principal material de estudo foi devido a sua ampla utilização industrial.

2. CONTEXTUALIZAÇÃO

A catálise é um processo no qual a velocidade de uma reação é influenciada pela adição de uma espécie química, denominada catalisador, fornecendo um caminho alternativo de reação, com energia de ativação menor que o caminho convencional (Dias et al., 2012). Por essa razão, os catalisadores são utilizados na maioria dos processos industriais de transformação química, uma vez que possibilitam melhores condições operacionais, com maior velocidade e temperaturas mais baixas.

Os dois tipos principais de catálise, homogênea e heterogênea, são classificados de acordo com as fases envolvidas no processo. Na catálise homogênea, tem-se um sistema monofásico, no qual os reagentes, produtos e catalisadores estão dispostos em uma mesma fase, geralmente líquida. Os catalisadores, neste caso, podem ser ácidos, bases, sais e compostos organometálicos solúveis. Por sua vez, na catálise heterogênea, catalisadores, reagentes e produtos compõem um sistema polifásico. Enquanto os reagentes e produtos estão na fase líquida ou gasosa, os catalisadores são sólidos inorgânicos, como óxidos metálicos, sulfetos ou cloretos, ou ainda, sólidos orgânicos, como polímeros modificados (Oliveira, 2013).

A utilização de processos catalíticos homogêneos, contudo, apresenta como principal desvantagem a dificuldade de recuperação dos catalisadores para posterior reutilização. Assim, com o objetivo de minimizar os problemas dos processos homogêneos, vários estudos têm sido realizados com o propósito de identificar e aperfeiçoar os melhores catalisadores heterogêneos possíveis de serem aplicados em processos industriais (Ramos et al., 2011). Conforme os autores Gupta, Agarwal e Dalai (2020) a maioria dos catalisadores não é adequada para aplicações industriais em larga escala para síntese de biodiesel devido ao alto custo. Portanto, é necessário explorar um catalisador heterogêneo mais adequado e econômico.

Geralmente, os catalisadores sólidos podem ser classificados, de acordo com o procedimento de preparação, em catalisadores mássicos e suportados. Nos catalisadores mássicos, o próprio material já é a fase ativa, como acontece com os catalisadores metálicos. Por outro lado, nos catalisadores suportados, a fase ativa é introduzida em um sólido (menos ativo) já desenvolvido por um processo específico. Um catalisador suportado pode, por

exemplo, ser constituído por um metal depositado sobre a superfície de um suporte, normalmente, um óxido (Poncelet et al., 1983, p. 523 apud. Silva, et al., 2008; Gates, 2019). A união entre eficiência e eficácia dos catalisadores suportados motivou o desenvolvimento de inúmeras pesquisas com foco nesse tipo de sistema catalítico, visando à aplicação em diferentes áreas, como evidenciado pelos estudos de Huang et al., 2020; Zhang M. et al., 2020; Yu et al., 2020; Zhao et al., 2020; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2019; Liu et al., 2019.

Um aspecto fundamental para o uso de um catalisador sólido consiste em uma boa dispersão do componente ativo, o que possibilita maior acesso das moléculas reagentes aos centros catalíticos ativos, sendo, portanto, necessários sólidos porosos com elevada área superficial (Dantas et al. 2020; Cordeiro, 2015). Nesse contexto, o óxido de alumínio (Al_2O_3) ou alumina é amplamente utilizado em catálise por promover estabilidade térmica e maior dispersão das fases ativas, podendo atuar tanto como catalisador mássico, quanto suportado.

Há muito tempo se difunde na literatura que essa utilização da alumina como catalisador e/ou suporte de catalisador se deve a suas propriedades construtivas de superfície, estabilidade térmica e acidez para as diferentes reações catalíticas (Yuan et al., 2018; Trimm e Stanislaus, 1986). Ademais, é também amplamente utilizada como suporte catalítico em função do perfil da variação de fases de transição existentes, isto porque as distintas fases de transição possuem diferentes características morfológicas e texturais, propiciando modificar o suporte de acordo com as condições a que foi submetido na metodologia para obtenção. Esta possibilidade de modificação associada a parâmetros metodológicos favorece a produção de suportes catalíticos com propriedades esperadas de morfologia, textura, área superficial e porosidade.

Em relação a variação das fases de transição existentes, autores como Wefers e Misra (1987) resumiram as estruturas de Al_2O_3 metaestáveis como sendo predominantemente cúbicas de face centrada (CFC) e arranjo hexagonal compacto (HC) de ânions de oxigênio.

A distribuição de cátions dentro de cada subgrupo é o fator que resulta nos diferentes polimorfos. As estruturas de Al_2O_3 com base no empacotamento de oxigênio da estrutura CFC, incluem:

- gama (γ);
- eta (η) cúbica;
- theta (θ) monoclinica;
- delta (δ) tetragonal ou ortorrômbica.

No entanto, com base no empacotamento HC, as estruturas de Al_2O_3 incluem as fases:

- alfa (α) trigonal;
- kappa (κ) ortorrômbica;
- chi (χ) hexagonal.

A sua estrutura cristalina mais encontrada é a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, no qual os íons de oxigênio estão arranjados numa estrutura hexagonal compacta enquanto os íons de alumínio preenchem os interstícios octaédricos, como ilustrado na Figura 1. A estrutura $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é termodinamicamente estável com estabilidade química e dureza elevada e superfície específica relativamente baixa (Azevedo, 2016). Assim, dentre as várias fases existentes de Al_2O_3 , os materiais de transição alumina são alvos de intensos interesses e desempenharam um papel de destaque em muitas aplicações como adsorção e catálise (devido ao grande

volume de poros, alta área superficial específica, sítios ativados abundantes) e ainda um papel de proeminente desempenho de transferência de massa (Maruoka et al., 2018; Chen et al., 2018; Busca, 2014). Em conformidade com Gaier (2015) as fases e tamanhos de partícula da alumina, relacionados com os diferentes métodos de obtenção estão intimamente ligados com suas propriedades.

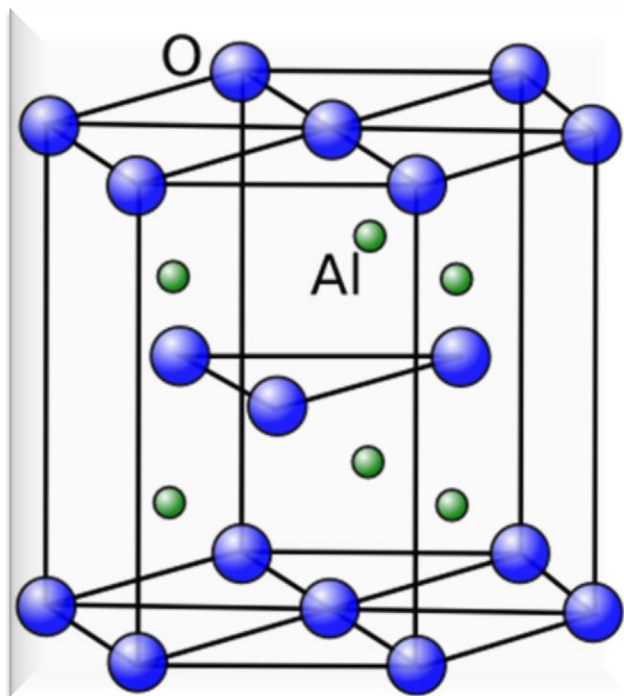


Figura 1. Estrutura de cristal trigonal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (as esferas azuis são átomos de oxigênio e as esferas verdes são os átomos de alumínio nas posições octaédricas). **Fonte:** Tikalon, 2015.

Inúmeros estudos já foram realizados visando o entendimento e a caracterização da variedade de fases Al_2O_3 no intuito de definir a termodinâmica e a cinética associadas a transformação entre as suas conhecidas fases. No entanto, alguns complexos processos de síntese desses materiais vêm sendo difundidos na literatura. Tais processos são desenvolvidos com foco nas intencionadas aplicações altamente tecnológicas e que possuem um alto valor agregado. Por exemplo, os autores Drehmann et al. (2015a) quando investigaram os mecanismos de ligação de revestimentos de Al em substratos de cerâmica depositados por pulverização a gás frio e *sputtering* por *magnetron*, reportaram resultados antecedentes (Drehmann et al., 2014 e Drehmann et al., 2015b) em que a fusão local do material pulverizado foi antecipada para iniciar o crescimento heteroepitaxial de Al em Al_2O_3 . Essa suposição foi confirmada pelas investigações sobre o revestimento de alumínio, que foi pulverizado a frio em substratos de safira monocristalinos e orientados por (001). Estes autores ilustraram as estruturas cristalinas de:

- (a) Al ($Fm\bar{3}m$)
- (b) Al_2O_3 ($R\bar{3}c$)
- (c) Sua orientação mútua com $(111)_{\text{Al}} \parallel (001)_{\text{safira}}$ e $[2\bar{1}\bar{1}]_{\text{Al}} \parallel [100]_{\text{safira}}$

Na Figura 2 (a) e (b) que representam respectivamente Al e Al_2O_3 estão plotados o plano de safira (111) Al e (001) paralelo ao plano do papel, respectivamente. As setas laranja indicam as menores distâncias no plano entre os átomos de Al. As setas pretas no lado esquerdo indicam as direções cristalográficas em cada treliça. As células da unidade são realçadas por linhas tracejadas azuis.

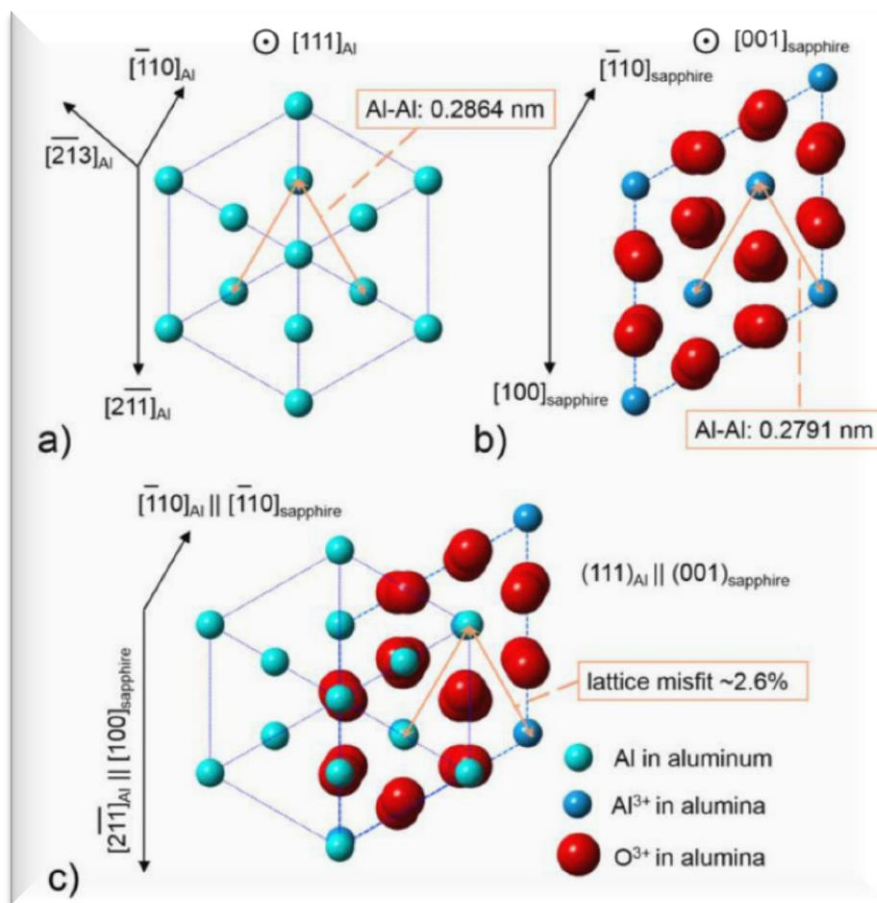


Figura 2. Estruturas cristalinas de Al, Al_2O_3 e sua orientação mútua. **Fonte:** Drehmann et al., 2015.

Em relação aos métodos de obtenção, tem-se que vários métodos de síntese são reportados na literatura para a produção de Al_2O_3 com propriedades desejadas, como por exemplo, interfacial gás-líquido, reação de combustão, sol gel, sol gel modificado, hidrólise por alcóxido, secagem supercrítica, destilação azeotrópica, aerogel, fischer-tropsch, Pechini, coprecipitação, liofilização, e combinações de alguns dos métodos citados (Zhu et al., 2020; Lóh et al., 2020; Barbosa, Dantas e Freitas, 2019; Wu, Zhu e Zhang, 2018; Lucchini et al., 2017; Gaier, 2015; Keyvanloo et al., 2014; Zu et al., 2013).

De acordo com Zhu et al. (2020) a fácil síntese de materiais Al_2O_3 resistentes à sinterização, com alta área superficial e grande volume de poros, tem sido um tópico preponderante na pesquisa teórica e na aplicação de engenharia. Assim, em conformidade com Barbosa, Dantas e Freitas (2019) e Dantas et al. (2010a) dentre os vários métodos, a síntese química por reação de combustão utilizada para produzir pós cerâmicos, se destaca especialmente por melhorar a estabilidade térmica e reduzir os custos operacionais de pós como a alumina e de inúmeros outros materiais, o que é de notória e pertinência e valia para muitas aplicações práticas.

Também, por ser a reação de combustão um método seguro e rápido, requer poucas etapas no procedimento e favorece boa reprodutibilidade para produção de pós cerâmicos. Ademais, origina quase sempre pós em escala nanométrica, além de apresentar características interessantes, como custo relativamente baixo, o que normalmente possibilita a produção de materiais com estrutura e composição desejadas e oferece a possibilidade de obtenção de produtos em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012; Dantas et al., 2016; Dantas et al., 2017; Dantas e Costa, 2019; Leal et al., 2020).

Ademais, muitos estudos são realizados com foco no entendimento das estruturas dos materiais cerâmicos, isto porque pode-se obter melhores propriedades para determinadas aplicações quando se procede com processos como impregnação e dopagem de diferentes elementos (Dantas et al., 2013; Leal et al., 2018; Freitas et al., 2019; Simões et al., 2020; Leal et al., 2020). Por exemplo, cita-se o estudo de Torrelles et al. (2001) onde relataram que as superfícies e interfaces possuem propriedades importantes para uma ampla gama de aplicações práticas. Devido às mudanças bruscas na estrutura e na ligação, uma variedade de fenômenos físicos novos e às vezes inesperados, são observados. As interfaces são fechadas e inacessíveis à maioria das técnicas sensíveis à superfície. Como um exemplo, em seguida está ilustrado a Figura 3 para esquematização da caracterização de estrutura da superfície limpa de NiAl (110) e da interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (110).

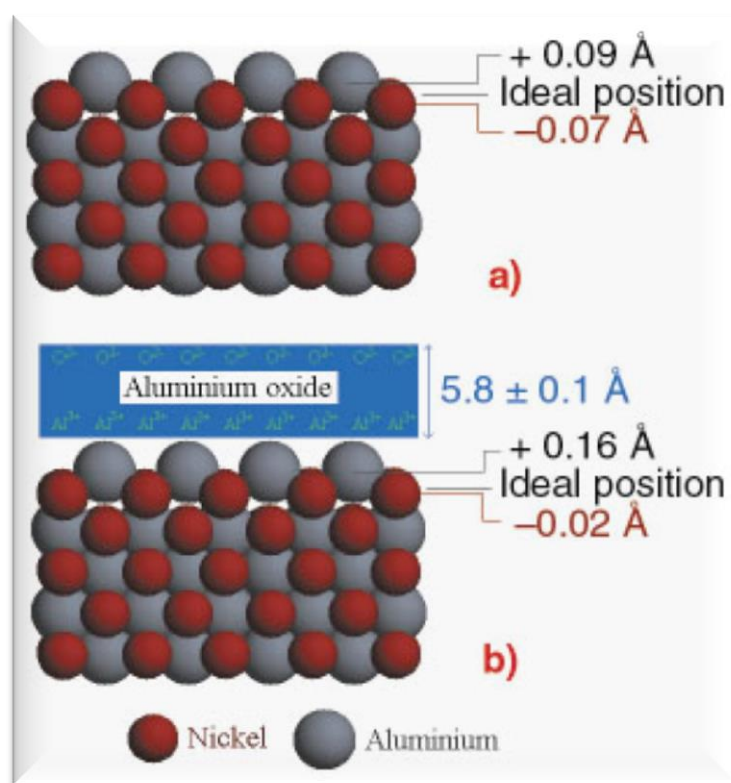


Figura 3. Projeção esquemática em vista lateral dos melhores resultados para (a) a superfície de NiAl (110) e (b) a interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ (110), mostrando a ondulação da camada superficial superior. O arranjo atômico na estrutura do óxido ainda não foi determinado. **Fonte:** Torrelles et al., 2001.

Conforme os autores, as medidas das características de difração ao longo das hastes de truncamento do cristal, perpendiculares à superfície, foram ajustadas por um refinamento de mínimos quadrados usando um modelo com 4 camadas de NiAl formando suas respectivas células de superfície. O procedimento de melhor ajuste para a superfície limpa de NiAl (110)

foi realizado considerando a dependência isotrópica da temperatura e uma estequiometria composicional 1:1 entre Ni e Al, como a granel Figura 3a). A amplitude de ondulação mais alta obtida com esse ajuste é $R_{\text{Ni/Al}} = 0,16 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Os átomos de Al e Ni mais altos movem 4,6% para fora e 3,4% para dentro, respectivamente. A dependência da amplitude de ondulação com parâmetros não estruturais, como vibrações anisotrópicas ou desordem química, também foi cuidadosamente verificada neste estudo e os autores reportaram que permanece praticamente inalterado. A segunda, terceira e quarta camadas atômicas exibem relaxamentos quase insignificantes.

Neste presente Capítulo, portanto, é apresentado a síntese de Al_2O_3 por reação de combustão, bem como a preparação do catalisador heterogêneo Ni/ Al_2O_3 pelo método de impregnação por dispersão física via úmido e ainda as suas respectivas caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) e Distribuição Granulométrica (DG). Concernente ao níquel, esse metal foi escolhido como fase ativa, levando em consideração sua utilização em processos industriais de larga escala, como é o caso da reação de metanação e da reforma a vapor de metano para produção de hidrogênio (Zhang et al., 2019; Ali et al., 2016), e em pesquisas envolvendo catalisadores a base de níquel para obtenção de biodiesel, como evidenciado por Silva (2011), catalisadores de Ni suportado em alumina (Ni/ Al_2O_3) para a produção de hidrogênio (Harun et al., 2019), para a co-produção de hidrogênio e nanotubos de carbono (He et al., 2017) entre muitas outras aplicações.

3. EXPERIMENTAL

A síntese e os ensaios de caracterização das amostras dos pós de Al_2O_3 e Ni/ Al_2O_3 foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) e no Laboratório de Caracterização de Materiais, ambos pertencentes a Unidade Acadêmica de Engenharia Materiais (UAEMa) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). A metodologia foi dividida em três etapas: (a) síntese por combustão do suporte catalítico (Al_2O_3); (b) impregnação da alumina com níquel para obtenção do catalisador Ni/ Al_2O_3 ; (c) caracterização dos catalisadores obtidos por difração de raios X, distribuição granulométrica e análise química por EDX. Na Figura 4 está ilustrado um Fluxograma simplificado da Metodologia desenvolvida.

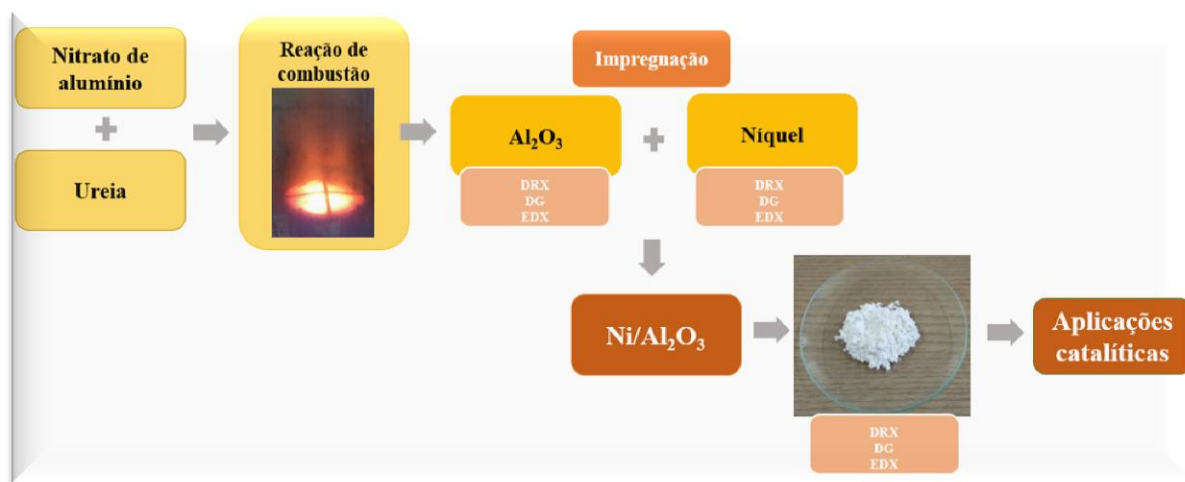


Figura 4. Fluxograma metodológico. Fonte: Autores, 2020.

A alumina foi sintetizada por meio da reação de combustão, tendo como reagentes o nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e a ureia ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$), de acordo com a metodologia adotada por Freitas et al. (2006), Silva et al. (2015) e Arimatéia et al. (2019).

O processo de impregnação por via úmida (Xie et al., 2006) consistiu, inicialmente, no preparo de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de modo a gerar o catalisador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com concentração em massa de 30% de níquel. Para tanto, a massa da fonte precursora de níquel foi calculada segundo as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$P = \frac{m_{\text{Ni}}}{m_{\text{Ni}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$m_{\text{sal}} = \frac{m_{\text{Ni}}}{P_{\text{Ni}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde: m_{Ni} e $m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ são a massa do níquel (g) e a massa da alumina (g), respectivamente, e P é o percentual do metal a ser impregnado, neste caso, de 0,3 ou 30%.

Uma vez determinada a massa de nitrato de níquel (m_{sal}), levando em consideração o percentual do níquel presente no sal (P_{Ni}), esta foi dissolvida em água para a obtenção de uma solução, a qual foi misturada a alumina na proporção de 1:30. A mistura, então, foi colocada em um *becker* e agitada por 1h a temperatura ambiente, sendo, em seguida, a fase líquida evaporada em estufa com circulação de ar a 70°C . Após a evaporação da fase líquida, o material foi mantido por 3 horas a 110°C . Preparado o catalisador, este será calcinado a 500°C por 5 horas sob ar atmosférico, seguindo a sequência de aquecimento de $100^\circ\text{C}/0,5\text{h}$; $200^\circ\text{C}/1\text{h}$; $350^\circ\text{C}/3\text{h}$ e $500^\circ\text{C}/5\text{h}$, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e, de resfriamento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ até alcançar a temperatura ambiente.

3.1 Desenvolvimento

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito dos catalisadores foram determinados a partir dos dados de DRX, utilizando um difratômetro de raios X Bruker (modelo D2 Phaser, radiação $\text{Cu-K}\alpha$), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 kV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160. Para identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2,1,1,1 com fichas cristalográficas (JCPDF). A cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram obtidos utilizando o *software* Diffrac.Eva. Estes procedimentos foram realizados no LabSMaC/UFCG.

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica que determina semi-quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos fluorescentes raios X emitidos. A técnica de fluorescência de raios X é não-destrutiva para todos os tipos de amostras, incluindo sólidos, líquidos, pós, discos, entre outros. Desta forma, essa técnica é utilizada para pesquisa e controle de qualidade em uma ampla área de atuação. O equipamento utilizado para a determinação do EDX foi o Espectrômetro de Raios X por

Energia Dispersiva – EDX-720 Shimadzu, do Laboratório de Caracterização de Materiais da UAEMA/UFCG.

A distribuição do tamanho de partículas das amostras foi realizada utilizando a técnica de difração *Laser* em analisador de nanopartículas SZ-100 series (Horiba Scientific), que mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8 μm . O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Estes procedimentos foram realizados no LabSMaC/UFCG.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 5 estão ilustrados os difratogramas de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 , obtido a partir da reação de combustão, e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, resultante da impregnação por via úmida do nitrato de níquel no suporte alumina.

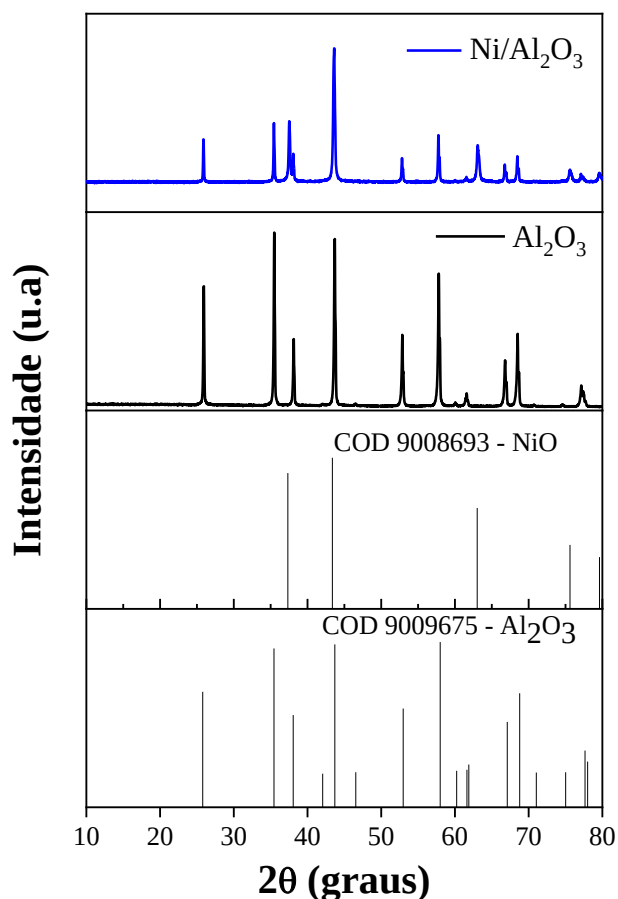


Figura 5. Difratogramas de raios X dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Fonte:** Autores (2019).

A partir dos dados de difração de raios X, foi possível identificar a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 (ficha padrão COD 9009675) e, além disso, a formação de uma fase secundária após o processo de impregnação, a qual foi identificada como sendo óxido de níquel (NiO) (ficha padrão COD 9008693). Comparando os difratogramas dos catalisadores

Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, verificou-se uma redução na intensidade de alguns dos picos característicos da alumina, bem como uma sobreposição de picos no ângulo de difração (2θ) comum ao NiO e ao Al_2O_3 , que se justificam devido às alterações na estrutura da alumina ocorridas durante a etapa de impregnação. A fase identificada como NiO também foi observada nos estudos de Cheng et al. (2011) utilizando o catalisador de níquel suportado por alumina empregado à reação de reforma a vapor do glicerol. Suppino (2014) ao estudar a impregnação de metais em alumina por via úmida, reportou a presença da mesma fase, NiO e também da fase NiAl_2O_4 . Observações semelhantes sobre a presença dessas duas fases foram também reportadas em trabalhos de Boukha et al. (2014).

Os valores de tamanho de cristalito e de cristalinidade para as amostras dos catalisadores puro e impregnado estão apresentados na Tabela 1. Os valores indicam que, após a impregnação, houve um aumento de aproximadamente 13% no tamanho de cristalito, devido à adsorção do níquel na superfície das partículas do suporte alumina e uma redução da cristalinidade de aproximadamente 6%, em virtude da etapa de calcinação do catalisador.

Tabela 1. Valores de tamanho de cristalito (Tc) e cristalinidade (Tx) para os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Tc (nm)	Tx (%)
Al_2O_3	43,8	90,5
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	50,3	85,6

Fonte: Autores (2019).

A distribuição granulométrica dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ está apresentada na Figura 6 e 7, respectivamente. Para cada amostra, estão expressas a curva acumulativa da faixa de distribuição dos aglomerados (curva preta) e a frequência de distribuição dos aglomerados com mesmo diâmetro (curva azul).

Observa-se uma distribuição monomodal de tamanho de aglomerados, tanto para a alumina (Al_2O_3) quanto para o $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mesmo após a impregnação. Ambas as amostras apresentam uma faixa com tamanho de diâmetro de partícula de 10 a 150 nm.

Quanto ao diâmetro mediano, $D(50\%)$, os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram diâmetros iguais a 39,2 e 41,4 nm, respectivamente. Quando é comparado o tamanho mediano dos aglomerados da amostra que passou por processo de impregnação ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) com o suporte (Al_2O_3), observa-se um aumento de 5,6%. Esse aumento, possivelmente, ocorreu devido ao tempo de mistura durante a impregnação, suficiente para que a agitação magnética gerasse partículas menores, passíveis de reaglomeração.

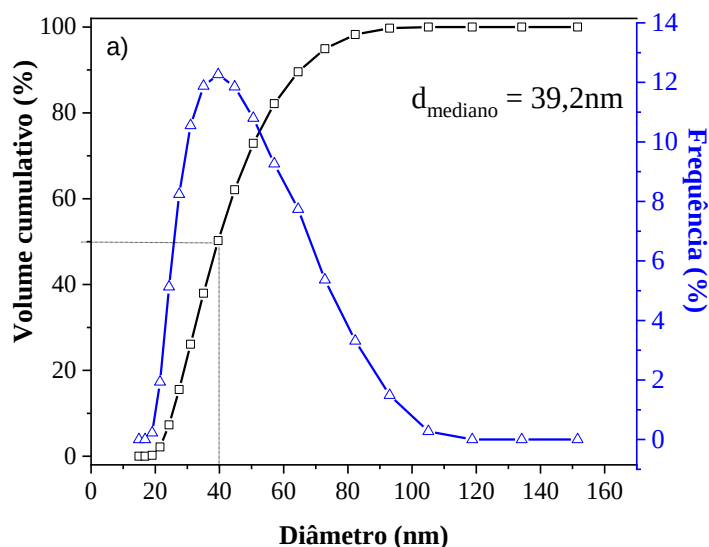


Figura 6. Distribuição granulométrica do catalisador: (a) Al_2O_3 . **Fonte:** Autores (2019).

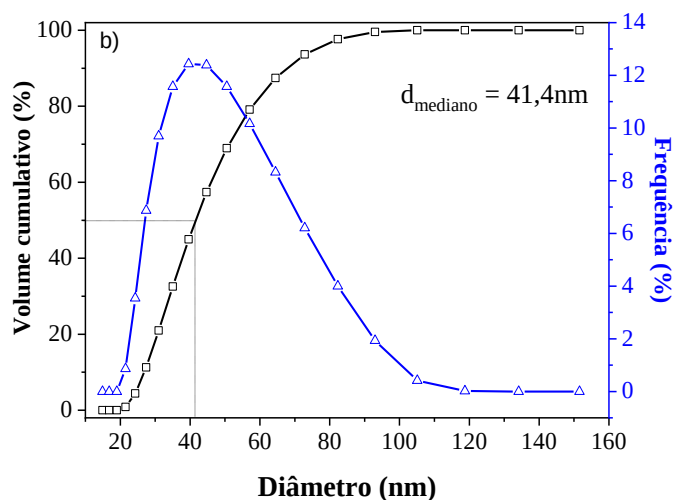


Figura 7. Distribuição granulométrica do catalisador: (b) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Fonte:** Autores (2019).

Os resultados obtidos a partir da análise química por fluorescência de raios X por energia dispersiva estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores percentuais dos óxidos presentes nas amostras de Al_2O_3 e $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Al_2O_3 (%)	NiO (%)	Impurezas (%)
Al_2O_3	99,7	—	0,33
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	62,1	36,9	0,96

Fonte: Autores (2019).

Os dados da Tabela 2 corroboram aos resultados obtidos por meio da difração de raios X, evidenciando que, inicialmente, a fase cristalina majoritária era a Al_2O_3 . Após a

impregnação, houve a formação da fase secundária de NiO, mas Al_2O_3 continuou sendo a fase principal, como indicado pelo maior valor percentual (62,19%), indicando que, de fato, a alumina está atuando como suporte catalítico.

Frente aos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível comprovar o sucesso da síntese por reação de combustão para obter um bom suporte catalítico e com as características adequadas para receber um metal ativo, o que viabiliza e potencializa a sua aplicação como catalisador sólido. Assim, espera-se contribuir para soma das pesquisas com foco na busca e no desenvolvimento de catalisadores sólidos suportados e que apresentam promissora viabilidade para aplicação.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os biocombustíveis apesar de estarem em ascensão devido as preocupantes questões ambientais existentes, e embora as estimativas de uso sejam animadoras para aumentar de forma constante nos próximos anos, em vista dos incentivos voltados por meio das políticas públicas atuais, entretanto, ainda representam apenas uma pequena fração quando levado em consideração o consumo frenético total de combustível de origem fóssil. Desta maneira, os estudos com foco no melhoramento ou desenvolvimento da cadeia de produção tem um papel imprescindível para o setor. Neste contexto, o biodiesel é uma fonte de energia renovável, em que para a sua produção se faz uso de catalisadores, no entanto, a maioria dos catalisadores não é adequada para usos industriais em larga escala, e isto se deve ao alto custo envolvido, sendo então requerido explorar o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos que sejam obtidos por métodos mais baratos, eficientes e economicamente viáveis. Os resultados apresentados neste Capítulo revelam a eficiência da reação de combustão na síntese do suporte alumina, evidenciado pela presença da fase cristalina estável Al_2O_3 , e do método de impregnação por via úmida na obtenção do catalisador Ni/ Al_2O_3 , tendo em vista a presença da fase secundária de NiO, confirmando estruturalmente e quimicamente a incorporação do metal níquel no suporte. Houve um aumento no tamanho dos aglomerados após a impregnação devido ao tempo dessa etapa, que possibilitou o surgimento de partículas menores passíveis de reaglomeração. A etapa seguinte é, sem dúvida, a utilização desses catalisadores em reações de interesse industrial, como é o caso da transesterificação para obtenção de biodiesel, considerando o cenário atual de pandemia que exige medidas urgentes de recuperação industrial e da economia, bem como considerando também a demanda energética e de preocupação com as questões ambientais. Desta maneira, espera-se aqui contribuir para as pesquisas na área de síntese e caracterização de catalisadores cerâmicos ativos, além de incentivar nesta aplicação tão importante para a sociedade global em geral, que a utilização de biocombustíveis.

REFERÊNCIAS

Ali, S.; Al-Marri, M. J.; Abdelmoneim, A. G.; Kumar, A.; Khader, M. M. Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, p. 22876-22885, 2016.

Arimatéia, R. R.; Hanken, R. B. L.; Oliveira, A. D. B.; Agrawal, P.; Freitas, N. L.; Silva, E. S.; Ito, E. N.; Mélo, T. J. A. Effect of alumina on the properties of

poly(methylmethacrylate)/alumina composites obtained by melt blending. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, p. 1-21, 2019.

Arpia, A. A.; Chen, W.-H.; Lam, S. S.; Rousset, P.; Luna, M. D. G. Sustainable biofuel and bioenergy production from biomass waste residues using microwave-assisted heating: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal*, v. 403, p. 126233, 2021.

Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. R. A.; Sulaiman, N. M. N. Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 5, 3275-3285, 2012.

Azevedo, H. V. S. B. Efeito da adição de WC e CO na sinterização e propriedades mecânicas da alumina, Dissertação de mestrado, Natal - RN, UFRN, 2016.

Barbosa, I. M. B.; Dantas, J.; Freitas, N. L. Preparação de Catalisadores de Cobalto Suportado em Alumina Visando Futura Destinação na Produção de Biodiesel. In: IV Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências, 2019, Campina Grande/PB. IV Conapesc. Campina Grande/PB: Realize, 2019. v. 1.

Barreiros, T.; Young, A.; Cavalcante, R.; Queiroz, E. Impact of biodiesel production on a soybean biorefinery. *Renewable Energy*, v. 159, p. 1066-1083, 2020.

Boukha, Z.; Jiménez-González, C.; Rivas, B.; González-Velasco, J.R.; Gutiérrez-Ortiz, J.I.; López-Fonseca, R. Synthesis, characterization and performance evaluation of spinel derived $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for various methane reforming reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 158-159, p. 190-201, 2014.

Busca, G. The surface of transitional aluminas: a critical review. *Catalysis Today*, v. 226, p. 2-13, 2014.

Casas-Godoy, L.; Barrera-Martínez, I.; Ayala-Mendivil, N.; Aguilar-Juárez, O.; Arellano-García, L.; Reyes, A. L.; Méndez-Zamora, A.; Sandoval, G. Chapter 4 – Biofuels. *Biobased Products and Industries*, p. 125-170, 2020.

Chen, X.; Zheng, X.; Lin, W.; Chen, D.; Zheng, Y.; Jiang, L. Adsorption property and catalytic performance over ordered mesoporous phosphorus-doped Pd-alumina catalysts. *Powder Technology*, v. 338, p. 869-877, 2018.

Cheng, C. K.; Foo, S. Y.; Adesina, A. A. Steam reforming of glycerol over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Catalysis Today*, v. 178, n. 1, p. 25-33, 2011.

Chhabra, M.; Dwivedi, G.; Baredar, P.; Kumar, A.; Shukla, K.; Garg, A.; Jain, S.; Production & optimization of biodiesel from rubber oil using BBD technique. *Materials Today Proceedings*. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.791>.

Cordeiro, G. L, Estudo da síntese de catalisadores de níquel suportados em alumina- lantânia para aplicação na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol. São Paulo, SP: IPEN, 2015. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, Cap. 23, p. 156-185, 2019.

Dantas, J.; Leal, E.; Araújo, N. O.; Pereira, K. R. O.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M. Síntese de ferrita do tipo $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e utilização como catalisador em reação de esterificação do óleo de soja para obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, Cap. 25, p. 202-218, 2019b.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A. B.; Silva, A. S.; Costa, A. C. F. M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metélica e etélica para biodiesel. *Revista Matéria*, v. 21, n. 4, p. 1080-1093, 2016.

Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 3026-3042, 2020.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A. B.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel*, v. 191, p. 463-471, 2017.

Dantas, J.; Morais, J. R. F.; Vieira, G. J. L.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. Estudo da Síntese de Bioquerosene a partir de Ésteres de Óleos e Gorduras Residuais: Esterificação via Metanólise com Nanocatalisador de Mo suportado em Al_2O_3 . In: I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (RBQAV), Natal/RN, p. 01-041, 2019a.

Dantas, J.; Santos, J. R. D.; Cunha, R. B. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Use of Ni-Zn ferrites doped with Cu as catalyst in the transesterification of soybean oil to methyl esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

Dias, F. R. F.; Ferreira, V. F.; Cunha, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. *Revista Virtual de Química*, v. 4, p. 840-871, 2012.

Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D. “Splat formation and adhesion mechanisms of cold gas sprayed Al coatings on Al_2O_3 ”. *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 23, n. 1–2 p. 68-75, 2014.

Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Manygoats, K.; Schucknecht, T.; Rafaja, D. “Interface Characterization and Bonding Mechanisms of Cold Gas-Sprayed Al Coatings on Ceramic Substrates”, *Journal of Thermal Spray Technology*, v. 24, n. 1, p. 92-99, 2015.

Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Wüstefeld, C.; Motylenko, M.; Schreiber, G.; Rafaja, D. Investigation of the Bonding Mechanisms of Al Coatings on Ceramic Substrates Deposited by Cold Gas Spraying and Magnetron Sputtering. In: *International Thermal Spray Conference*, 2015.

Drehmann, R.; Grund, T.; Lampke, T.; Wielage, B.; Wüstefeld, C.; Motylenko, M.; Schreiber, G.; Rafaja, D. Investigation of the Bonding Mechanisms of Al Coatings on Ceramic Substrates Deposited by Cold Gas Spraying and Magnetron Sputtering. *Proceedings of the International Thermal Spray Conference*, 2015.

Faria, R. C. M.; Rezende, M. J. C.; Rezende, C. M.; Pinto, A. C. Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas. *Química Nova*, v. 30, p. 1900-1905, 2007.

Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E.; Lira, H. L.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders. *Materials Science Forum*, v. 530-531, p. 631-636, 2006.

Freitas, N. L.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Costa, T. K. O.; Ferreira, A. C. F.; Morais, J. R. F. Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida. *Engenharia no Século XXI*, 1ª ed., Belo Horizonte/MG: 2019, v. 7, p. 120-128.

Gates, B. C. Atomically Dispersed Supported Metal Catalysts: Seeing Is Believing. *Trends in Chemistry*, v. 1, p. 99-110, 2019.

Gupta, J.; Agarwal, M.; Dalai, A. K. An overview on the recent advancements of sustainable heterogeneous catalysts and prominent continuous reactor for biodiesel production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 88, p. 58-77, 2020.

Harun, N.; Abidin, S. Z.; Osazuwa, O. U.; Taufiq-Yap, Y. H.; Azizan, M. T. Hydrogen production from glycerol dry reforming over Ag-promoted Ni/ Al_2O_3 . *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 44, n. 1, p. 213-225, 2019.

He, L.; Hu, S. Jiang, L.; Liao, G.; Zhang, L. Han, H.; Chen, X.; Wang, Y.; Xu, K.; Su, S.; Xiang, J. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from the decomposition/reforming of biomass-derived organics over Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: Performance of different compounds. *Fuel*, v. 210, p. 307-314, 2017.

Hiloidhari, M.; Bhuyan, N.; Gogoi, N.; Seth, D.; Garg, A.; Singh, A.; Prasad, S.; Kataki, R. Agroindustry wastes: biofuels and biomaterials feedstocks for sustainable rural development. Refining Biomass Residues for Sustainable Energy and Bioproducts Technology, *Advances, Life Cycle Assessment, and Economics*, p. 357-388, 2020.

Huang, G.; Yan, Z.; Liu, S.; Luo, T.; Na, L.; Xu, Z. Bimetallic nickel molybdate supported Pt catalyst for efficient removal of formaldehyde at low temperature. *Journal of Environmental Sciences*, v. 87, p. 173-183, 2020.

Huang, R.; Cheng, J.; Qiu, Y.; Li, T.; Zhou, J.; Cen, K. Using renewable ethanol and isopropanol for lipid transesterification in wet microalgae cells to produce biodiesel with low crystallization temperature. *Energy Conversion and Management*, v. 105, p. 791-797, 2015.

Keyvanloo, K.; Mardkhe, M. K.; Alam, T. M.; Bartholomew, C. H.; Woodfield, B. F.; Hecker, W. C. Supported iron fischer-tropsch catalyst: superior activity and stability using a thermally stable silica-doped alumina support. *ACS Catalysis*, v. 4, p. 1071-1077, 2014.

Leal, E.; Dantas, B. B.; Neiva, L. S.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Synthesis of ZnAl_2O_4 Catalytic Support by Combustion Reaction Using Different Fuels. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 1260-1265, ISSN: 1662-9752, 2012.

Leal, E.; Freitas, N. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M.; Lucena, H. L.; Gama, L. NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. *Materials Research Bulletin*, v. 46, p. 1409-1413, 2011.

Leal, E.; Dantas, J.; Santos, P. T. A.; Bicalho, S. M. C. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Silva, M. R.; Costa, A. C. F. M. Effect of the surface treatment on the structural, morphological, magnetic and biological properties of MFe_2O_4 iron spinels ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ and Fe). *Applied Surface Science*, v. 455, p. 635-645, 2018.

Leal, E.; Basílio, S. T.; Dantas, J.; Richa, P.; Lima, R. C.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

Liu, M.; Shi, Y.; Wu, K.; Liang, J.; Wu, Y.; Huang, S.; Yang, M. Upgrading of palmitic acid and hexadecanamide over Co-based catalysts: Effect of support (SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and H-ZSM-22). *Catalysis Communications*, v. 129, p. 105726, 2019.

Lóh, N. J.; Simão, L.; Jiusti, J.; Montedo, O. R. K. Densified alumina obtained by two-step sintering: Impact of the microstructure on mechanical properties. *Ceramics International*, 2020. Doi: 10.1016/j.ceramint.2020.02.042.

Lucchini, M. A.; Tervoort, E.; Tarik, M.; Niederberger, M. Tailoring the phase of Li-Al-O nanoparticles by nonaqueous sol-gel Chemistry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 82, n. 4, 2017.

Mapossa, A. B.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Transesterification reaction for biodiesel production from soybean oil using NiZnFeO nanomagnetic catalyst: Kinetic study. *International Journal of Energy Research*, v. 1, p. 01-11, 2020.

Maruoka, H.; Tomita, A.; Zheng, L.; Kimura, T. Mesopore connectivity improving aerosol-assisted synthesis of mesoporous alumina powders with high surface área. *Langmuir*, v. 34, p. 13781-13787, 2018.

Oliveira, N. A. Síntese e caracterização de catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para hidrodesulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada (SBA-15 e FDU-1). Doutorado em Química, Universidade de São Paulo – USP, p. 161, 2013.

Prasad, S.; Venkatramanan, V.; Kumar, S.; Sheetal, K. R. Biofuels: A Clean Technology for Environment Management, Sustainable Green Technologies for Environ. *Manage*, p. 219-240, 2019.

Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, A. S. Tecnologias de Produção de Biodiesel. *Revista Virtual de Química*, v. 3, p. 385-405, 2011.

Saboya, R. M., Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA – 15 modificado com lantânio. Fortaleza: UFCE, 2012. Dissertação de Mestrado.

Sanders, J. P. M.; Langeveld, J. W. A. Chapter 2 - Development perspectives for the bio-based economy. *Biobased Products and Industries*, p. 41-78, 2020.

Silva, A. S. Avaliação de catalisadores aplicação de NiO e MoO_3 , suportados em MMC-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Campina Grande, PB: UFCG, 2011. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos.

Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. C. A. Caracterização de materiais catalíticos. São José dos Campos, RJ: INPE, 2008. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores.

Silva, M. C.; Costa, N. C. O.; Lira, D. S.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. High energy milling of alumina synthesized by combustion reaction using a vertical shaft attritor mill: influence of the milling time length. *Materials Science Forum*, n. 820, p. 155-160, 2015.

Simões, L. W.; Freitas, N.L.; Dantas, J.; Leal, E.; Pontes, J. R. M.; Fernandes, P. C. R. Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes composições. *Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias*. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, 2020, p. 97-112.

Singh, D.; Sharma, D.; Soni, S. L.; Sharma, S.; Sharma, P. K.; Jhalani, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel*, v. 262, p. 116553, 2020.

Suppino, R. S. Hidrogenação de compostos aromáticos em fase líquida com catalisadores à base de metais do grupo VII suportados em alumina via impregnação úmida. 2014, 132p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, FEQ Campinas, SP.

Suranani, S.; Maralla, Y.; Gaikwad, S. M.; Sonawane, S. H. Process intensification using cornings advanced-flowt reactor for continuous flow synthesis of biodiesel from fresh oil and used cooking oil. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 126, p. 62-73, 2018.

Ticalon. Transparent Aluminum, 2015. Disponível em: http://www.ticalon.com/blog/blog.php?article=2015/transparent_aluminum. Acesso: 19.02.2020.

Torrelles, X.; Wendler, F.; Bikondoa, O.; Isern, H.; Moritz, W.; G.R. Castro, G. R. Structure of the Clean $\text{NiAl}(110)$ Surface and the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}(110)$ Interface. *Surface Science*, v. 487, n. 97, 2001.

Trimm, D. L.; Stanislaus, A. The control of pore size in alumina catalyst supports: a review. *Applied Catalysis*, v. 21, p. 215-238, 1986.

Wang, W.; Qu, Z.; Song, L.; Fu, Q. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/CeO_2 and Cu/ZrO_2 catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. *Journal of Energy Chemistry*, v. 40, p. 22-30, 2020.

Wefers, K.; Misra, C. Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper, n. *ALcoa Laboratories*, Pittsburgh, PA, 1987.

Wu, W.; Zhu, M.; Zhang, D. The role of solvent preparation in soft template assisted synthesis of mesoporous alumina. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 260, p. 9-16, 2018.

Xiao, M.; Lu, Z.; sang, Y.; Gao, Z. Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. *Journal of Rare Earths*, In press, accepted manuscript, Available online 10 July 2019.

Xie, W.; Peng, H. Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 300, p. 67-74, 2006.

Yu, H.; Yang, X.; Wu, Y.; Guo, Y.; Li, S.; Lin, W.; Li, X.; Zheng, J. Bimetallic $\text{Ru-Ni}/\text{TiO}_2$ catalysts for hydrogenation of N-ethylcarbazole: Role of TiO_2 crystal structure. *Journal of Energy Chemistry*, v. 40, p. 188-195, 2020.

Yu, Q.; Yu, T.; Chen, H.; Fang, G.; Pan, X.; Bao, X. The effect of Al³⁺ coordination structure on the propane dehydrogenation activity of Pt/Ga/Al₂O₃ catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 41, p. 93-99, 2020.

Yuan, W.; Tang, H.; Zhou, Y.; Zhang, D. Effects of fine reactive alumina powders on properties of alumina-magnesia castables with TiO₂ additions. *Ceramics International*, v. 44, p. 5032-5036, 2018.

Zhang, M.; Wang, T.; Cao, H.; Cui, S.; Du, P. Self-supported Ni₂P nanosheets on low-cost three-dimensional Fe from as a novel electrocatalyst for efficient water oxidation. *Journal of Energy Chemistry*, v. 42, p. 71-76, 2020.

Zhang, Z.; Wei, T.; Chen, G.; Li, C.; Dong, D.; Wu, W.; Hu, X. Understanding correlation of the interaction between nickel and alumina with the catalytic behaviors in steam reforming and methanation. *Fuel*, v. 250, p.176-193, 2019

Zhao, Q.; Li, H.; Zhang, X.; Yu, S.; Wang, S.; Sun, G. Platinum in-situ catalytic oleylamine combustion removal process for carbon supported platinum nanoparticles. *Journal of Energy Chemistry*, v. 41, p. 120-125, 2020.

Zhu, P.; Tian, P.; Liu, Y.; Pang, H.; Gong, W.; Ye, J.; Ning, G. A template-free method for the synthesis of porous alumina with superhigh specific surface area and large pore volume. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 292, p. 109752, 2020.

Zu, G.; Shen, J.; Zou, L.; Wang, W.; Lian, Y.; Zhang, Z.; Du, A. Nanoengineering super heat-resistant, strong alumina aerogels. *Chemistry of Materials*, v. 25, p. 4757-4764, 2013.

Capítulo 5

PREPARAÇÃO DE CATALISADORES DE Co SUPORTADOS EM Al_2O_3 VISANDO DESTINAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Normanda Lino de Freitas

Joelda Dantas

Izabelle Maria Barros Barbosa

Talita Kênya Oliveira Costa

Elvia Leal

RESUMO: Atualmente, o biodiesel atua como alternativa principal para as atividades realizadas utilizando os combustíveis não-renováveis. No entanto, um dos desafios encontrados na produção desse combustível alternativo e renovável, é a utilização de catalisadores eficientes para o processo. Nesse sentido, este trabalho teve como objetivo principal preparar o catalisador cobalto suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) visando a produção de biodiesel. O suporte foi sintetizado a partir do processo de obtenção por combustão e logo após, impregnado com o metal, pelo método de dispersão física via úmida, na concentração de 30%. Os catalisadores, tanto o suporte quanto o metal impregnado, foram caracterizados a partir das técnicas de difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica e espectrometria de fluorescência de raios X (EDX). Por DRX foi possível verificar a presença das fases Al_2O_3 como fase majoritária e após a impregnação, a formação da fase secundária de Co_3O_4 , indicando, assim, o êxito do processo de sintetização da alumina e do processo de impregnação da mesma com o nitrato de cobalto hexahidratado. A partir da análise de distribuição granulométrica, foi possível observar aglomerados de partículas nanométricas, além de uma redução de 50 % no diâmetro mediano do aglomerado do metal Co suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em relação ao da alumina pura (Al_2O_3). Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera-se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea de produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel, catalisador, suporte, combustão, impregnação.

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um combustível fóssil que, embora conhecido desde os primórdios da civilização humana, passou a ser largamente utilizado somente em meados do século passado, principalmente na área de transporte e de geração de energia elétrica. Dessa forma, atualmente, esse combustível não renovável caracteriza-se como matéria-prima de diversos produtos importantes no cenário atual. Sendo assim, o amplo consumo de combustíveis fósseis, sobretudo o petróleo, caminha para um impasse econômico e político, tendo em vista que muitos países de grande importância nessa produção já findaram sua capacidade máxima de extração e a cada ano, um novo alcança o seu limite ou inicia o seu declínio final.

Esse crescente aumento do uso do petróleo e de seus derivados vem associado a uma crescente preocupação com o fim de suas reservas e com o meio ambiente. O transporte é um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, tendo em vista que as crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global. Sendo assim, o aumento da demanda por fontes de energia, o esgotamento das reservas de petróleo e as mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera impulsionaram a busca por fontes alternativas de energia (Mahmoudi et al., 2017; Doustdar et al., 2017). Segundo Mebrahtu et al. (2019) qualquer ser humano é responsável pelas mudanças climáticas e se o nível de gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera não for controlado, a destruição do ecossistema, tempestades e furacões poderosos e destrutivos, derretimento das calotas polares e consequentes inundações aumentarão, o que é uma grande ameaça à segurança e prosperidade de todos.

Hoang et al. (2021) salientaram que o drástico aumento do aquecimento global e do consumo de combustíveis fósseis resultaram na destruição do equilíbrio ecológico, redução da qualidade ambiental e rebaixamento do desenvolvimento sustentável. Os autores citaram que a utilização de biocombustíveis tem recebido muita atenção por pesquisadores e formuladores de políticas devido aos seus benefícios e contribuições indiscutíveis para a proteção do meio ambiente. Kumar, Vijayabaskar e Murali (2021) reportaram que recentemente a produção de biocombustíveis tem aumentado em todo o mundo nas últimas décadas devido às mudanças relativas no preço da energia e à intervenção política. Estes autores relataram que vários estudos de pesquisa estão focados na produção de produção ideal de biocombustíveis usando várias abordagens. De acordo com Anca-Couce, Hochenauer e Scharler (2021) os atuais usos de bioenergia e tecnologias de conversão, bem como as tendências futuras para a produção de calor, energia, combustíveis e produtos químicos a partir da biomassa vem sendo cada vez investigados.

Tanto é que, variadas pesquisas e ações são incentivadas no sentido de desenvolvimento de novos insumos básicos, de caráter renovável para a produção de combustíveis que possam substituir os derivados de petróleo, o que coloca principalmente a biomassa em um papel de destaque (Suarez et al., 2009). Em relação a biomassa, os autores Lo et al. (2021) relataram que dado o risco crescente de mudanças climáticas e esgotamento de fontes de energia não renováveis, os países ao redor do mundo têm buscado diversificação do perfil de energia, onde a biomassa representa uma das alternativas mais atraentes para a produção de energia como matéria-prima. Ainda mencionaram que para atrair interesse e mais investimento de participantes da indústria em indústrias baseadas em biomassa, uma análise técnico-econômica abrangente deve ser realizada e além disso, várias incertezas relacionadas à cadeia de abastecimento, como capacidade de obtenção de biomassa, variação da demanda e flutuação do preço do material, devem ser consideradas na avaliação para produzir uma estimativa de viabilidade mais precisa e confiável.

Nesse sentido, o biodiesel a partir da biomassa surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável e já está em fase consolidada de produção em nível global. De acordo com Veiga et al. (2018), o biodiesel tem recebido especial destaque pelo fato de propiciar a redução da emissão de gases poluentes, como monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, além de ser biodegradável e sustentável.

A sua principal rota de obtenção é a partir da transesterificação ou da esterificação de óleos vegetais com álcoois, na presença de um catalisador. O que difere essas duas rotas de obtenção desse combustível renovável é o tipo de reagente que irá entrar em contato com o álcool e, conseqüentemente, o produto que será formado além do éster (biodiesel). Sendo assim, a transesterificação é caracterizada por ocorrer entre triglicerídeos e álcoois, produzindo, assim, o éster em questão e a glicerina. Já a esterificação é caracterizada por ocorrer entre ácidos carboxílicos e álcoois, de maneira tal que seja formado juntamente com o biodiesel, a água. Além disso, diversos tipos de álcoois podem ser utilizados nas respectivas reações, porém, os mais utilizados para tal processo são os álcoois etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e metanol (CH_3OH).

Segundo Loures et al. (2018) essas reações químicas de obtenção de biodiesel se destacam por possuírem características como simplicidade, baixo custo e eficiência no processo. No entanto, um dos principais desafios a serem vencidos para se obter um significativo avanço na tecnologia da produção desse biodiesel é o desenvolvimento de catalisadores que sejam eficientes nos processos de produção e que visem também à redução de custo desse biocombustível (Soares et al., 2012; Galvão et al., 2012).

Os catalisadores atuam na reação com o objetivo de diminuir a energia necessária para que ela ocorra, resultando, ainda, na diminuição do tempo de duração da reação. Os catalisadores podem ser classificados como homogêneos ou heterogêneos. Eles são considerados homogêneos se estes estão presentes na mesma fase dos reagentes e como heterogêneos se estes estão presentes em uma fase diferente da dos reagentes (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Os catalisadores heterogêneos apresentam diversas vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. A facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos são algumas dessas vantagens.

Na catálise heterogênea, o catalisador é formado por uma fase ativa e um suporte, de forma que quando acontece a impregnação do ativo no suporte, esses catalisadores são particularmente chamados de catalisadores suportados. Devido ao sinergismo, eficiência e eficácia dos catalisadores suportados, inúmeras pesquisas com aplicação em variadas áreas são desenvolvidas com foco nesse tipo de sistema catalítico (Yu et al., 2020; Wang et al., 2020; Xiao et al., 2019).

O processo de impregnação é um método pelo qual uma fase ativa é depositada na superfície do sólido suporte. O método de impregnação via úmida tem vantagem quando comparado a outros métodos pela facilidade de preparar uma camada de matéria ativa na superfície do catalisador, devido ao transporte da solução por ação difusiva ao invés da ação capilar (Deraz, 2018). Além do mais, o citado processo, confere um maior poder catalítico aos catalisadores, em diversos casos há um aumento da área superficial, característica estrutural essencial na área de catálise, por esse motivo o despertar pela técnica. Tal fato é evidenciado quando se observa os elevados resultados de conversão obtidos nos sistemas catalíticos impregnados utilizados nos processos de transesterificação (Sousa et al., 2012; Teixeira et al., 2017; Lima et al., 2017; Freitas, et al., 2019; Dantas et al., 2019; Simões et al., 2020).

Aluminas ou óxidos de alumínio são materiais inorgânicos amplamente utilizados em diversos processos industriais, como catalisadores, adsorventes ou suporte catalítico para dispersão de espécies ativas (Kim, 2008; Danov et al., 2015). As aluminas de transição se

destacam na catálise por suas versáteis propriedades estrutural, texturais e química ácido/básicas, os quais variam conforme método de síntese e condições de tratamento térmico (Kaur et al., 2020; Danov et al., 2015; Khaleel e Al-mansouri, 2010). Como suporte para catalisadores, a alumina é pesquisada por ser um importante material cerâmico para aplicações estruturais, devido às suas propriedades físico-químicas de interesse tecnológico como: propriedades mecânicas (como dureza e resistência à fratura); química (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos); elétricas (resistividade elétrica) e térmicas (alta temperatura de fusão e elevada estabilidade térmica) (Tabarelli, 2012; Yusuff e Popoola, 2019).

De acordo com a literatura (Mishra et al., 2012; Yang et al., 2010; Barzegar-Bafrooei e Ebadzadeh, 2011; Liu et al., 2019), diversos métodos de preparação vêm sendo utilizado visando a síntese de pós de alumina (Al_2O_3) nanocristalina. Os mais comuns são: sol-gel, coprecipitação, síntese por combustão (Simões et al., 2020; Freitas et al., 2019; Dantas et al., 2019; Alves et al., 2018; Silva et al., 2015; Freitas et al., 2006), hidrotérmico, com fase gasosa, síntese por vácuo, moagem de alta energia, eletroquímica, “*spray*” pirólise (e técnicas derivadas), decomposição térmica, entre outros.

Os suportes catalíticos mais utilizados na catálise são o α e γ - Al_2O_3 (Evangelista et al., 2016; Doustadar et al., 2017; Freitas et al., 2019; Dantas et al., 2019; Simões et al., 2020; Yu et al., 2020). Estudos de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), realizados por Kim e Lee (2013) forneceram com sucesso a estrutura atômica de γ -cristalino, θ - e α - Al_2O_3 , como ilustrado na Figura 1. Estes autores relataram que as nanopartículas são conhecidas por terem propriedades físicas diferentes de seus análogos em massa, uma característica que possui amplo potencial tecnológico. Conhecimento detalhado das estruturas atômicas de diversas polimorfos metaestáveis/estáveis em nanopartículas de alumina com tamanhos de partícula variados são essenciais para entender suas propriedades macroscópicas e o comportamento de suas transições de fase. A α - Al_2O_3 foi a estrutura sintetizada como suporte e está sendo apresentada neste Capítulo.

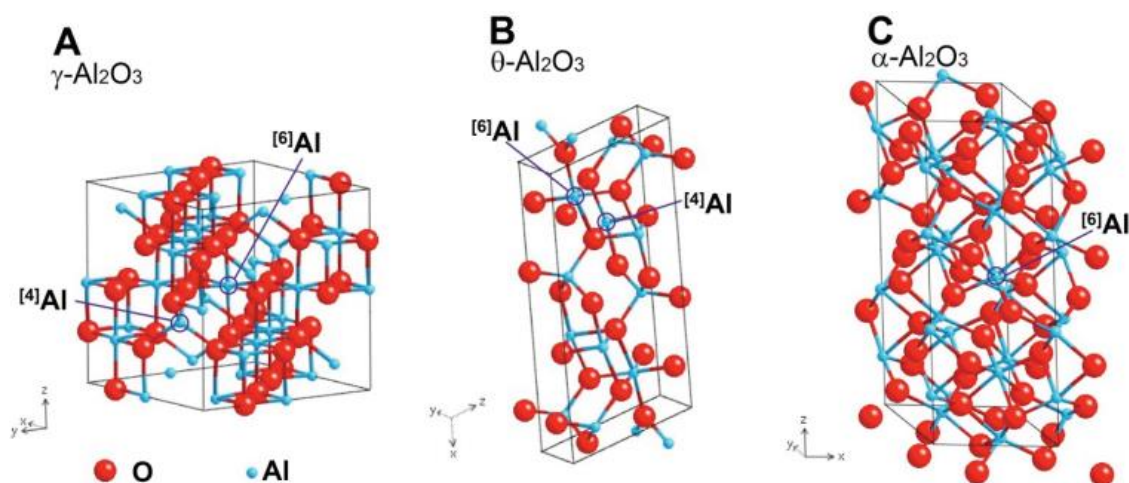


Figura 1. Estrutura cristalina de (a) γ - Al_2O_3 , (b) θ - Al_2O_3 e (c) α - Al_2O_3 com sítios de alumínio cristalograficamente distintos. **Fonte:** Kim e Lee, 2013.

Em relação a α - Al_2O_3 , também chamado de safira é a forma mais comum de óxido de alumínio cristalino e tem uma estrutura corindon. Safira é o mais duro de todos os cristais de óxido, tem boas propriedades térmicas, excelentes propriedades elétricas e dielétricas e é resistente ao ataque químico. Os átomos de Al são coordenados octaédricamente por seis

átomos de oxigênio. Os íons de oxigênio quase formam uma estrutura hexagonal compactada com íons de alumínio (Al^{3+}) preenchendo dois terços dos interstícios octaédricos. Cada centro Al^{3+} é octaédrico. É uma estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial $R3c$, e pode ser expressa tanto como uma célula unitária hexagonal quanto romboédrica. A estrutura básica consiste em planos hexagonais compactados de oxigênio intercalados com planos de alumínio.

Conforme ilustrado na Figura 2, os planos de alumínio têm um arranjo hexagonal fechado semelhante, mas com 1/3 dos locais vazios, resultando em uma razão Al/O de 2/3. Cada átomo de Al é coordenado por 6 átomos de oxigênio, e cada átomo de oxigênio tem 4 vizinhos de Al. As vagas são alinhadas nos chamados planos R, dando à safira a capacidade de clivar ao longo desses planos romboédricos.

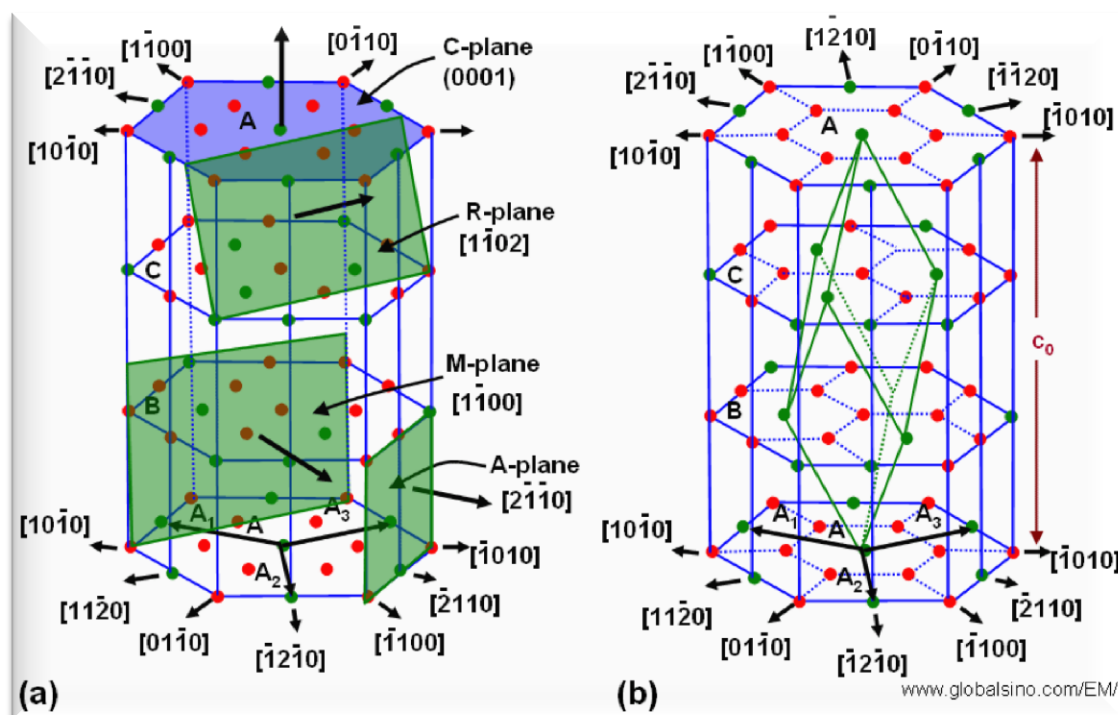


Figura 2. (a) Planos A-, M-, R- e C do cristal; (b) Ilustração esquemática dos planos de alumínio. Os planos de oxigênio são intercalados com os planos de alumínio (não mostrados). **Fonte:** Liao, 2007.

Devido a essas propriedades, a cela unitária de safira é escolhida levando-se em consideração a posição das vagas A1 (Liao, 2007).

No trabalho de McBriarty (2014) foi ilustrado a estrutura da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3), em que os sítios foram rotulados A, B e C, com os locais A e B correspondentes a uma continuação da estrutura catiônica em massa e o local C que representa o sítio octaédrico normalmente não preenchido. O caso ilustrado foi considerado como terminado em Al. Esses autores reportaram de outros trabalhos da literatura que a superfície terminada em Al é a mais estável. A estrutura cristalina da superfície da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é formada por planos triangulares com O entre os sítios octaédricos. Os cátions ocupam dois dos três sítios intersticiais octaédricos disponíveis em cada camada, deixando uma vaga em um sítio. As posições dos cátions são escalonadas de modo a reduzir a repulsão dos cátions na estrutura. A célula unitária é hexagonal e consiste em seis $[\text{cátions}]_2\text{O}_3$ camadas empilhadas na direção c. O parâmetro de rede medido experimentalmente para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é $a = b = 4,7589 \text{ \AA}$, $c = 12,991$. Se a superfície

(0001) for truncada logo acima da camada de oxigênio, então ficam três meios octaédricos vazios e os sítios permanecerão na superfície, com Al no sítio A acima do plano O_3 da superfície.

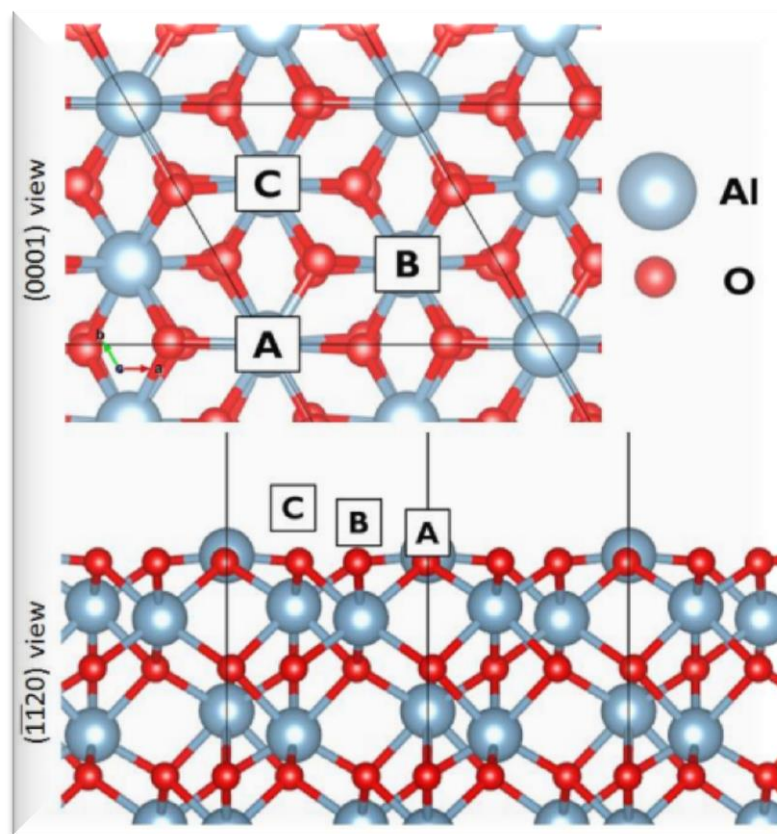


Figura 3. Vistas superior e lateral da superfície calculada de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) terminada em Al. As linhas pretas indicam os limites da célula unitária em massa nas direções a e b, sendo que uma célula unitária consiste em seis unidades Al_2O_3 empilhadas na direção c. **Fonte:** McBriarty, 2014.

Na Figura 4, os locais A e B representam os dois locais de cátions ocupados se a rede terminada em O continuasse no vácuo. O sítio C fica onde seria o local oco considerando uma camada catiônica em massa. São ilustradas as posições dos locais de cátions de superfície A, B e C, sendo que as linhas pretas indicam as divisões entre as células periódicas. A camada de Al_2O_3 inferior da placa (destaque escurecido na vista lateral) foi fixada para impor condições de contorno semelhantes. Na Figura 4(b), as camadas de O são rotuladas O_s e O_{s-1} para a superfície e a primeira camada O da subsuperfície, respectivamente. Da mesma forma, o terminal Al é rotulado como Al_t , e abaixo da camada O_s estão dois átomos de Al, Al_{Cs} e Al_{Bs} , nomeados em referência ao local da superfície sob o qual estão localizados. Esses autores mencionados ainda reportaram de outros trabalhos, que esses sítios de superfície simetria-desigual têm demonstrado ter diferentes energias de adsorção e diferente comportamento químico para os átomos de metal.

Além disso, a utilização de catalisadores a base de metais não-nobres, como o cobalto, torna-se atraente em função da disponibilidade e do custo acessível desse metal. Desta maneira, é esperado sucesso na aplicação desses materiais na catálise heterogênea da produção de biodiesel, uma vez que em conformidade com os estudos de Dantas et al. (2018), os materiais que exibem porosidade, consideradas áreas superficiais e características

magnéticas que simplificam a recuperação e consequente reuso, são bem cotados para essa finalidade. Vários pesquisadores têm estudado a aplicação do cobalto suportado na alumina (Al_2O_3) (Choya et al., 2020; Fratalocchi et al., 2020; Bahari et al., 2020).

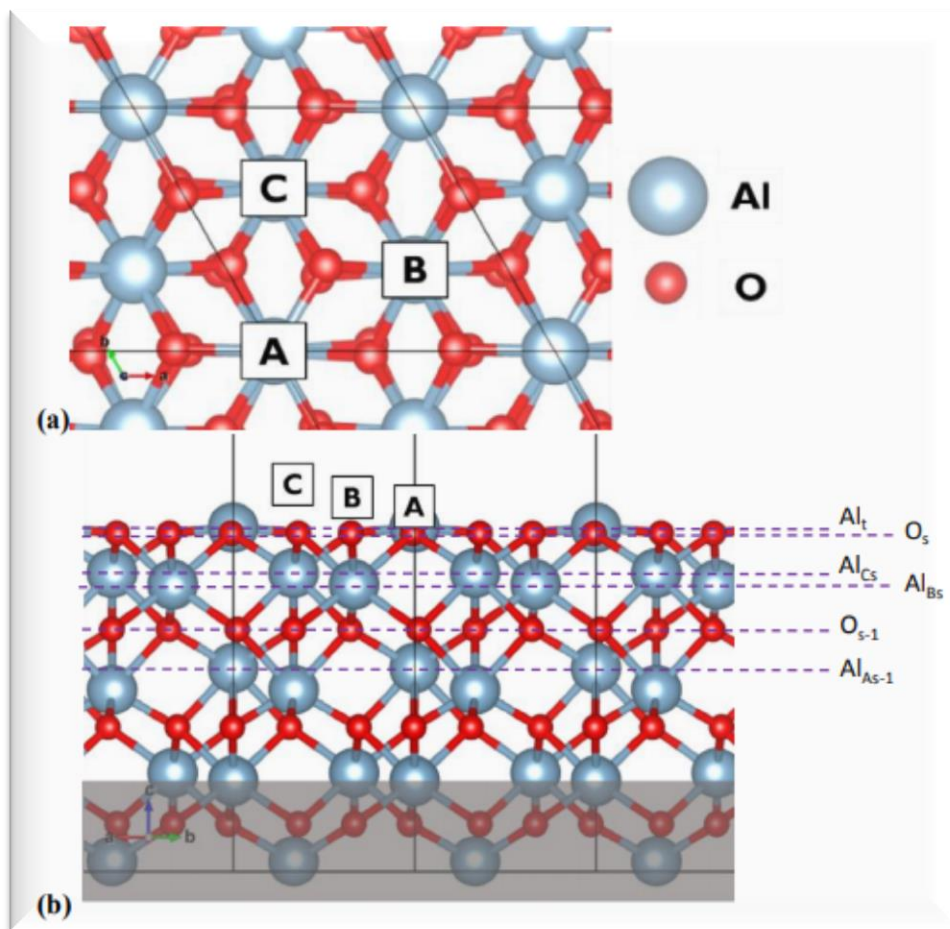


Figura 4. (a) Vistas superiores (0001) e (b) laterais (11-20) do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. **Fonte:** McBriarty, 2014.

Frente ao desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos, sejam estes de caráter ácido ou básico, faz-se necessário correlacionar as características morfológicas e microestruturais sobre o processo de conversão de óleos vegetais em éster, principal componente do biodiesel (Kashyap et al., 2019). Desta maneira, de acordo com Dantas e Costa (2019) as vantagens encontradas com o uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, especialmente os nanocerâmicos produzidos por meio da reação de combustão, se destacam proeminentemente, isto porque a reação de combustão é um método simples, rápido, não requer equipamentos sofisticados, é eficiente e eficaz na obtenção de pós com as características desejadas, sendo potencialmente ativos na catálise.

Dantas et al. (2020) reportaram que o uso de um catalisador sólido está intimamente relacionado a uma adequada dispersão do componente ativo, porque isto possibilita um acesso maior por parte das moléculas reagentes aos sítios químicos ativos, sendo, portanto, mais requeridos sólidos porosos e com elevada área superficial.

Diante do exposto, neste capítulo teve-se por finalidade apresentar a preparação do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a partir do método de impregnação por via úmida, a sua caracterização e análise visando contribuir para futuras aplicações na obtenção do biodiesel.

2. EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada para obtenção do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi dividida em 3 (três) etapas. A primeira etapa foi a obtenção da alumina (Al_2O_3) como suporte catalítico, via reação de combustão, sendo que durante a síntese foram medidos e observados importantes parâmetros, como a temperatura e o tempo de síntese e também a cor da chama apresentada. A segunda etapa foi a impregnação do metal cobalto (Co) nesse suporte catalítico. Por fim, na terceira etapa, tanto a alumina (Al_2O_3) quanto o metal impregnado ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$), foram submetidos a caracterizações por diferentes técnicas, a saber, DRX, DG, MEV e EDX.

2.1 Síntese da Alumina

Entre os métodos alternativos utilizados para a produção de Al_2O_3 , em nível de laboratório, o método por reação de combustão tem sido empregado com sucesso, isso porque, comparada a outros métodos de sínteses, a combustão torna-se mais vantajosa devido a sua simplicidade, o seu pequeno tempo de duração, o seu baixo consumo de energia durante a síntese e o fato de seu produto final não necessitar passar por calcinações, que é uma espécie de tratamento térmico de sólidos capaz de promover transformações físico-químicas.

Tendo em vista isso, foi estabelecida, para a produção da Al_2O_3 , a reação de combustão. Sendo assim, para tal, foram utilizados dois reagentes: o nitrato de alumínio nono hidratado (como agente oxidante) que está representado na Figura 5 (a) e a ureia (como combustível/agente redutor) que está representada na Figura 5 (b).

A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos, proposto por Jain et al., 1981, e, assim, a mistura redox do nitrato e do combustível foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico projetado para síntese de combustão (Costa e Kiminami, 2012). Por fim, o pó resultante que se apresentou poroso, volumoso, e com coloração branca, foi desaglomerado em almofariz e, em seguida, passado por uma peneira de 325 μm (Arimatéia et al, 2019; Freitas et al., 2006).

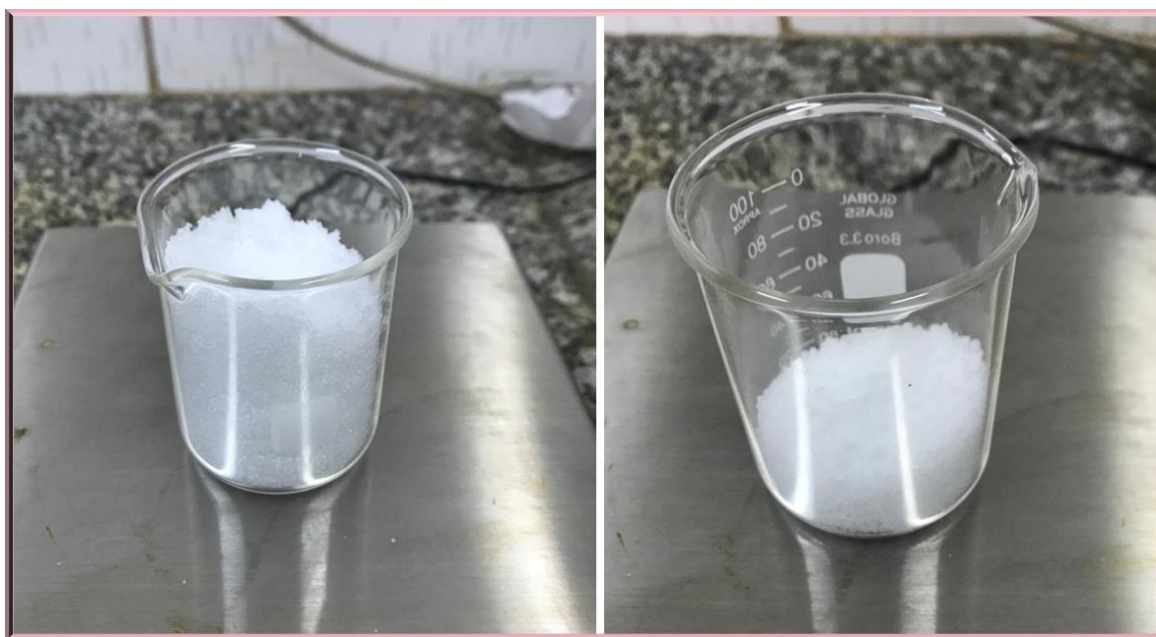


Figura 5. (a) Representação real do nitrato de alumínio nono hidratado utilizado na reação de combustão; (b) Representação real da ureia utilizada na reação de combustão **Fonte:** Acervo pessoal dos autores, 2019.

2.2 Impregnação da Alumina

Os catalisadores possuem a função de diminuir a energia necessária para que uma reação ocorra e, assim, seu tempo diminua. Sendo assim, a fim de proporcionar um maior poder catalítico ao suporte, a Al_2O_3 foi impregnada com o metal Co. Entretanto, como não se tinha o Co em sua forma pura, a fonte precursora foi o nitrato de cobalto hexa hidratado. Dessa maneira, foi fundamental a realização de cálculos para que fosse determinada a quantidade necessária do sal para a impregnação. Para isso, foram utilizadas as Equações 1 e 2 que são apresentadas em seguida:

$$P = \frac{m_{\text{Co}}}{m_{\text{Co}} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$m_{\text{Co}} = \frac{m_{\text{Co}}}{P_{\text{Co}}} \quad \text{Eq. (2)}$$

onde:

P_{Co} = percentual em que o cobalto foi introduzido na alumina;

m_{Co} = massa do cobalto;

$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ = massa da alumina;

m_{sal} = massa do nitrato de cobalto;

P = porcentagem do cobalto presente no sal.

O processo de impregnação utilizado foi por dispersão física via úmida (Xie et al., 2006), onde o Co foi introduzido na Al_2O_3 na concentração de 30%. Uma vez determinada a massa de nitrato de Co, o sal foi dissolvido em água para a obtenção de uma solução, a qual foi misturada a Al_2O_3 na proporção de 1:30.

A partir disso, essa mistura foi posta em agitação magnética durante 1 hora, como exposto na Figura 6.



Figura 6. Solução composta pelo nitrato de cobalto hexa hidratado e pela alumina em agitação magnética. **Fonte:** Acervo pessoal dos autores, 2019.

Em sequência passou pelas etapas de secagem e calcinação. Durante a secagem, a solução ficou em uma estufa com circulação de ar a 70°C até que a fase líquida fosse evaporada, e, posteriormente, permaneceu por mais 3 horas a 110°C. Finalmente, após a preparação do catalisador, este foi calcinado a 100°C por 30 minutos, a 200°C por 1 hora, a 350°C por 3 horas e a 500°C por 5 horas.

2.3 Caracterização dos Catalisadores

Por fim, foram realizados testes que pudessem caracterizar os catalisadores sintetizados, tanto o puro quanto o impregnado, para que, assim, fosse possível verificar as alterações sofridas pelo suporte. Nesse contexto, foram realizadas as seguintes caracterizações: difração de raios X (DRX), distribuição granulométrica (DG), microscopia eletrônica de transmissão (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX).

A identificação das fases presentes, da cristalinidade e do tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu K). Para identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match* versão 2,1,1,1 com fichas cristalográficas (JCPDF).

Já a distribuição granulométrica exerce papel fundamental no processamento e nas propriedades dos diversos tipos de produtos cerâmicos. A análise granulométrica por difração de laser utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica. Neste método é combinada a relação proporcional entre a difração do laser e a concentração e tamanho de aglomerados. As amostras foram caracterizadas em um equipamento da marca Malvern modelo Mastersize 2000.

Os aspectos morfológicos das amostras foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para serem analisados, os pós tiveram de ser dispersos com ultrassom em acetona e depositados sobre um recipiente de alumínio. O recipiente contendo a amostra foi recoberto com uma película de ouro, que atuou como meio condutor. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), marca Shimadzu, modelo SuperScan SS500.

A análise semiquantitativa dos elementos presentes nas amostras foi realizada a partir da espectrometria de fluorescência de raios X. Sendo assim, isso foi possível através da aplicação de raios X na superfície da amostra e a análise dos fluorescentes raios X emitidos. O equipamento utilizado para a caracterização foi o modelo EDX-720.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Síntese da Alumina

Durante a síntese foram observadas algumas importantes características gerais do processo de combustão para a obtenção da Al_2O_3 . O tempo de chama foi de 53 segundos, a temperatura de chama máxima foi de 717 °C e o tempo total da reação foi de 15 minutos. Para melhor visualização, essas características encontram-se expostas de maneira simples e clara na Tabela 1.

Além disso, quando observada a Figura 7 apresentada a seguir, é possível perceber que ela foi registrada dentro do período em que a reação ocorria e que ela ilustra o momento exato

de quando ocorre a combustão. A partir disso, pode-se perceber a cor amarela verificada da chama nesse momento essencial da reação.

Tabela 1. Características gerais da combustão.

Cor da chama	Amarela
Temperatura de chama máxima	717°C
Tempo de chama	53 segundos
Tempo total da reação	15 minutos

Fonte: Autores, 2019.



Figura 7. Chama de combustão observada durante a síntese do suporte catalítico Al_2O_3 . Fonte: Acervo pessoal dos autores, 2019.

De acordo com os resultados alcançados, pode-se afirmar que a reação de combustão foi bem-sucedida, visto que o processo foi realizado de maneira simples, rápida e eficaz, além da relativa baixa temperatura de combustão alcançada, que de acordo com Dantas et al. (2021) propicia a produção de materiais porosos com uma considerada área superficial, dando condições para a presença de prováveis sítios ativos na catálise. O produto final resultante da

síntese de combustão foi na forma de flocos porosos e de fácil desaglomeração, como ilustrado na Figura 8.



Figura 8. Ilustração do pó de Al_2O_3 resultante da reação de combustão. **Fonte:** Acervo pessoal dos autores, 2019.

3.2 Impregnação da Alumina

O êxito da síntese da alumina permitiu um eficiente processo de impregnação com o cobalto, como ilustrado na Figura 10 e 11, que tratam, respectivamente, do catalisador antes e depois da calcinação, de forma que o catalisador suportado também foi produzido com sucesso.



Figura 9. Ilustração do pó do catalisador suportado $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ antes da calcinação. **Fonte:** Acervo pessoal dos autores, 2019.



Figura 10. Ilustração do pó do catalisador suportado $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ após a calcinação. **Fonte:** Acervo pessoal dos autores, 2019.

A partir disso, é notória uma mudança drástica quando se trata dos aspectos referentes a coloração do pó antes e após a calcinação. Tal fato deve-se justamente ao processo de calcinação, certamente por expor a amostra a elevadas temperaturas.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Difração de raios X

A partir dos resultados obtidos na análise por difração de raios X dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, resultantes da reação de combustão e da impregnação por via úmida, foi possível identificar a presença das fases apresentadas na Figura 11.

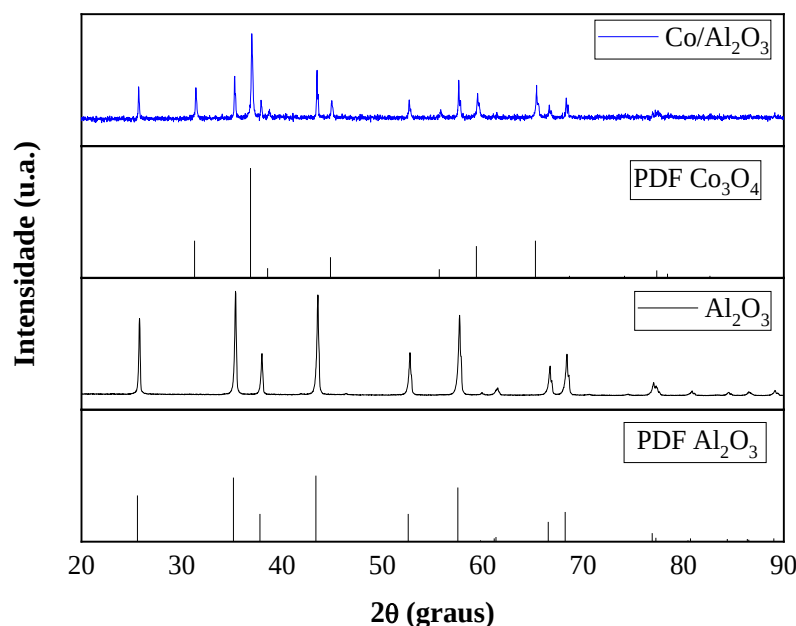


Figura 11. Difratomogramas de raios X dos catalisadores de Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Fonte:** Autores, 2019.

Sendo assim, para a análise da alumina sintetizada, foi possível verificar a presença da fase cristalina estável Al_2O_3 (ficha padrão ICDD 00-042-1468), confirmando a formação do suporte desejado para o catalisador. Já para a alumina impregnada com o nitrato de cobalto hexa hidratado, observa-se nessa análise, além da presença da fase cristalina estável Al_2O_3 , o aparecimento de uma nova fase interpretada como sendo Co_3O_4 (tetraóxido de cobalto ou óxido de cobalto III) (ficha padrão ICDD 00-042-1467).

Além do mais, quando se compara os difratogramas do catalisador impregnado ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) com o do catalisador puro (Al_2O_3), observa-se uma diminuição da intensidade dos picos devido à alteração da estrutura da alumina durante a impregnação. Santos et al. (2005) ao estudar a impregnação do cobalto em alumina por via úmida, reportaram a presença da mesma fase aqui reportada (Co_3O_4). Observações semelhantes sobre a presença dessa fase foi também reportada no trabalho de Li et al. (2018), Ferencz et al. (2018) e Lee et al. (2018).

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de tamanho de cristalito e de cristalinidade para as amostras dos catalisadores. Os valores indicam que, após a impregnação, houve um aumento no tamanho de cristalito, devido à adsorção do cobalto na superfície das partículas do suporte e uma redução da cristalinidade, em virtude da etapa de calcinação do catalisador.

Tabela 2. Valores de tamanho de cristalito (Tc) e cristalinidade (%) para os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	Tc (μm)	Cristalinidade (%)
Al_2O_3	50,3	90,2
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	51,1	64,0

Fonte: Autores, 2019.

3.3.2 Distribuição Granulométrica

Os resultados dos diâmetros esféricos equivalentes em função do volume para os catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ estão ilustrados na Figura 12 e 13, respectivamente. Os histogramas de frequência da distribuição dos aglomerados e as curvas acumulativas da faixa de distribuição desses aglomerados se estendeu de 0,020 μm a 2000,000 μm . Observa-se uma distribuição monomodal de tamanho de aglomerados tanto para o Al_2O_3 , quanto para o $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os catalisadores resultaram em diâmetros de aglomerados medianos de 22 μm para Al_2O_3 e de 11 μm para $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Desta maneira, pode-se observar uma redução de 50 % no diâmetro mediano do aglomerado do metal Co suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) em relação ao da alumina pura (Al_2O_3). Diante dos resultados alcançados neste trabalho, espera-se uma promissora aplicação desses catalisadores na catálise heterogênea para produção de biodiesel.

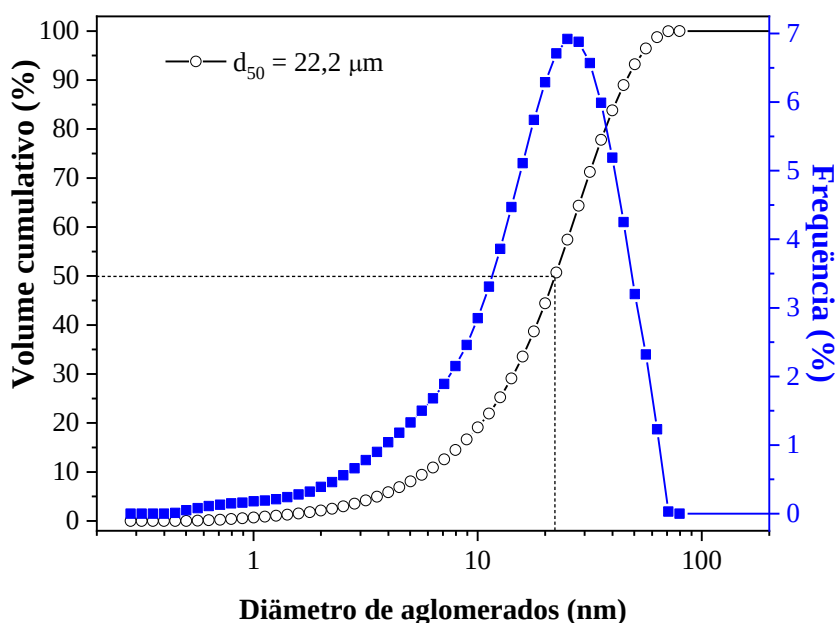


Figura 12. Distribuição granulométrica do catalisador Al_2O_3 . Fonte: Autores, 2019.

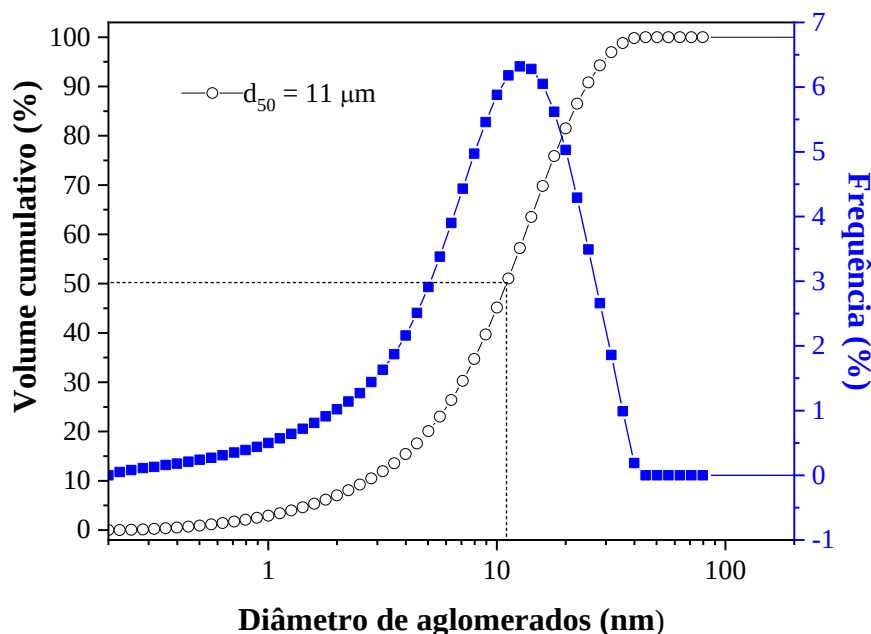


Figura 13. Distribuição granulométrica do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. **Fonte:** Autores, 2019.

Na Tabela 3 estão apresentados e comparados os dados do tamanho de aglomerados em D10, D50, D90 e $D_{\text{médio}}$ dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Nesse sentido, devido a mistura feita na preparação dos mesmos, quando comparamos o tamanho mediano dos aglomerados do catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com o catalisador Al_2O_3 , observa-se uma diminuição de 50%. Essa redução, possivelmente, ocorreu devido ao tempo de mistura durante a impregnação, suficiente para que a agitação magnética promovesse a quebra das partículas, resultando em menor diâmetro.

Tabela 3. Diâmetros de aglomerados dos catalisadores Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Amostra	D(10%) (μm)	D(50%) (μm)	D(90%) (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)
Al_2O_3	5,9	22,2	45,9	24,3
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	2,7	11,0	24,6	12,5

Fonte: Autores, 2019.

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas Figuras 14 e 15 estão expostas as micrografias realizadas a partir da microscopia eletrônica de varredura do catalisador Al_2O_3 e $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para um aumento de 500x e 5000x. Analisando as Figuras 14 (a) e 14 (b), as quais são referentes a alumina pura e como sintetizada, observa-se a formação de aglomerados na forma de placas com média distribuição de tamanho, finos e com certa porosidade.

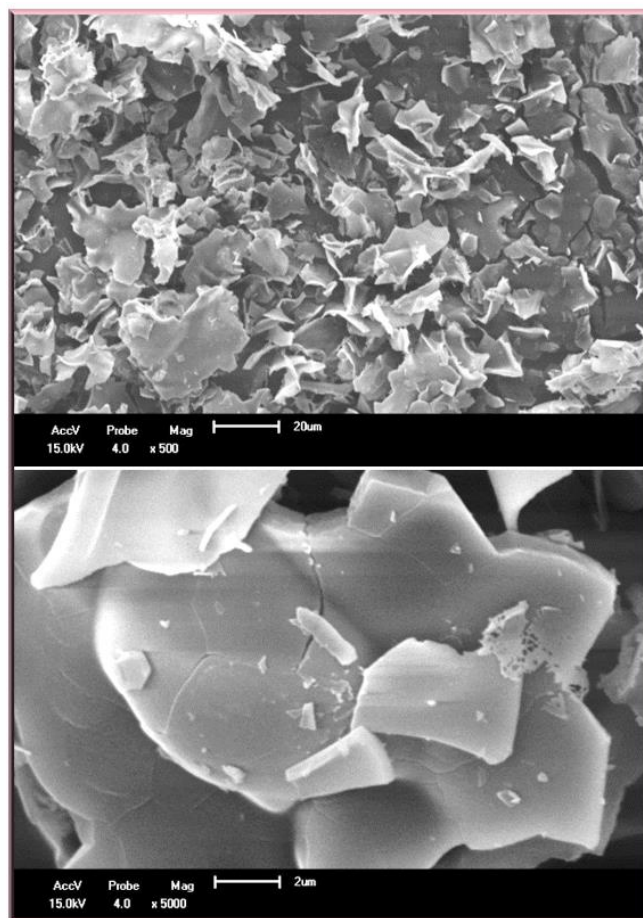


Figura 14. Micrografia obtida por MEV para o catalisador Al_2O_3 em aumento de 500x (a) e 5000x (b). **Fonte:** Autores, 2019.

Já para a Figura 15 (a) e 15 (b) são expostas as micrografias obtidas para o catalisador impregnado. A partir delas, pode-se observar um aspecto diferenciado do pó, quando comparado aos resultados do catalisador puro, confirmando, assim, a introdução de uma nova fase no suporte.

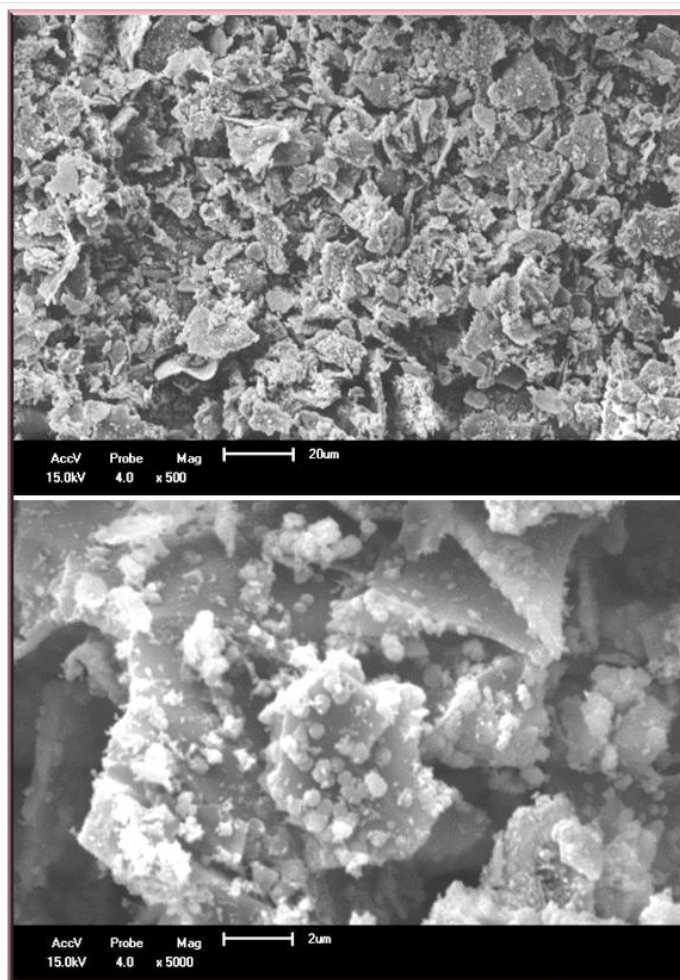


Figura 15. Micrografias obtidas por MEV para o catalisador $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em aumento de 500x (a) e 5000x (b).
Fonte: Autores, 2019.

Após a impregnação com o cobalto, foi verificado um aspecto poroso maior e uma diminuição nos tamanhos dos aglomerados, que é algo extremamente vantajoso para atuação de um catalisador, pelo fato dessa diminuição possivelmente caracterizar tamanhos menores de partículas e consequentemente promover um aumento na sua área superficial.

3.3.4 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX)

Na Tabela 4 estão apresentados os percentuais dos elementos presentes nos catalisadores sintetizados. A partir dos resultados obtidos, pôde-se confirmar mais uma vez, a partir de outra perspectiva, o sucesso da impregnação pelo método de dispersão física via úmida, evidenciando que, inicialmente, a fase cristalina majoritária era a Al_2O_3 e após a impregnação, houve a formação da fase secundária Co_3O_4 indicando que, de fato, a alumina está atuando como suporte catalítico.

Tabela 4. Porcentagem dos elementos presentes no suporte e no catalisador.

Amostra	Al_2O_3 (%)	Co_3O_4 (%)	Impurezas (%)
Al_2O_3	99,814	0	0,186
$\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$	60,940	38,914	0,146

Fonte: Autores, 2019.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Logo, frente aos resultados obtidos, diz-se que o método químico da reação de combustão utilizado é uma excelente via para síntese de catalisadores suportados, devido ser de fácil procedimento operacional, apresentar as preponderantes vantagens de não requerer equipamentos e ferramental sofisticados, propiciar a obtenção do produto final sem etapas extensivas de execução, e assim gerando economia de tempo e energia. Além do mais, as caracterizações realizadas com as amostras dos catalisadores sintetizados, comprovam a eficácia da síntese pelo aparecimento dos picos característicos das fases cristalinas esperadas e em escala nanométrica. Assim, espera-se quando da destinação para catálise heterogênea de produção de biocombustível, esses catalisadores contribuam com uma eficiente atividade e seletividade, principalmente devido a boa interação obtida entre o suporte e o metal, também devido a conhecida elevada área superficial do suporte e ao metal ativo impregnado, os quais evidenciam potenciais requisitos catalíticos.

REFERÊNCIAS

- Anca-Couce, A.; Hochenauer, C.; Scharler, R. Bioenergy technologies, uses, market and future trends with Austria as a case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110237, 2021.
- Alves, A. M.; Araújo, A. P. M.; Agrawal, P.; Cavalcanti, S. N.; Arimatéia, R. R.; Freitas, N. L.; Mélo, T. J. A. Influência da alumina sintetizada por reação de combustão nas propriedades de compósitos com matriz de polipropileno. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, 2018.
- Arimatéia, R. R.; Ruth B. L.; Hanken, Akidauana D. B. Oliveira, Pankaj AGrawal; Freita, N. L.; Silva, E. S.; Ito, E. N.; Melo, T. J. A. Effect of alumina on the properties of poly(methylmethacrylate)/alumina composites obtained by melt blending. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, p. 1-21, 2019.
- Bahari, M. B.; Setiabudi, H. D.; Nguyen, T. D.; Jalil, A. A.; Ainirazali, N.; Vo, D.-V. N. Hydrogen production via CO_2/CH_4 reforming over cobalt-supported mesoporous alumina: A kinetic evaluation. *International Journal of Hydrogen Energy*. In press, 2020.
- Barzegar-Bafrooei, H.; Ebadzadeh, T. Synthesis of nanocomposite powders of α -alumina-carbon nanotube by sol-gel method. *Advanced Powder Technology*, v. 22, p. 366-369, 2011.

Choya, A.; Rivas, B.; González-Velasco, J. R.; Gutiérrez-Ortiz, J. I.; López-Fonseca, R. Oxidation of lean methane over cobalt catalysts supported on ceria/alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 591, p. 117381 (1-9), 2020.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista de Propriedade Industrial*, v. 25, n. 01, p. 002181-3, 2012.

Danov, S.; Esipovich, A.; Belousov, A.; Rogozhin, A. Gas-phase dehydration of glycerol over commercial $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 7, p. 1138-1146, 2015.

Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Escala piloto de produção da Nanoferrita $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, cap. 25, p. 156-185, 2019.

Dantas, J.; Leal, E.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Biodiesel production evaluating the use and reuse of magnetic nanocatalysts $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ synthesized in pilot-scale. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 3026-3042, 2020.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Morais, J. R. F.; Vieira, G. J. L.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. Estudo da Síntese de Bioquerosene a partir de Ésteres de Óleos e Gorduras Residuais: Esterificação via Metanólise com Nanocatalisador de Mo suportado em Al_2O_3 . In: *I Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (RBQAV)*, Natal/RN, p. 01-041, 2019.

Deraz, N. M. The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods. *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, v. 2, n. 1, p. 2018.

Doustdar, O.; Wyszynski, M. L.; Tsolakis, A.; Mahmoudi, H. Bio-Ketones from lignocellulosic biomass: Experimental investigation on fuel properties, combustion and emission characteristics of cyclopentanone blend with diesel in compression ignition engine. *Combustion Engines*, v. 171, n. 4, p. 81-86, 2017.

Evangelista, J. P. C.; Gondim, A. D.; Souza, L. D.; Araújo, A. S. Alumina-supported potassium compounds as heterogeneous catalysts for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 59, p. 887-894, 2016.

Ferencz, Z. S.; Varga, E.; Puskás, R.; Kónya, Z.; Baán, K.; Oszkó, A.; Erdöhelyi, A. Reforming of ethanol on $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts reduced at different temperatures. *Journal of Catalysis*, v. 358, p. 118-130, 2018.

Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R. *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1987.

- Fratalocchi, L.; Visconti, C. G.; Lietti, L. Effect of the cobalt-precursor on the reactivity of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on stabilized alumina. *Applied Catalysis A: General*, v. 595, p. 117514, 2020.
- Freitas, N. L.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Costa, T. K. O.; Ferreira, A. C. F.; J. R. F. Morais. Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida. *Engenharia no Século XXI*, v. 7, 1ª edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, cap. 14, p. 120-128, 2019.
- Freitas, N. L.; Fagury-Neto, E.; Lira, H. L.; Gama, L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Combustion synthesis of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders. *Materials Science Forum*, v. 530-531, p. 631-636, 2006.
- Galvão, L. P. F.; Barbosa, M. N.; Araújo, A. S. Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-41) como catalisador básico para síntese de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 1, p. 41-44, 2012.
- Hoang, A. T.; Tabatabaei, M.; Aghbashlo, M.; Carlucci, A. P.; Ölçer, A. I.; Le, A. T.; Ghassemi, A. Rice bran oil-based biodiesel as a promising renewable fuel alternative to petrodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110204, 2021.
- Jain, S. R.; Adiga, K. C. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- Kashyap, S. S.; Gogate, P. R.; Joshi, S. M. Ultrasound assisted intensified production of biodiesel from sustainable source as karanja oil using interesterification based on heterogeneous catalyst (γ -alumina). *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, v. 136, n. 1, p. 11-16, 2019.
- Kaur, P.; Khannaa, A.; Kaur, N.; Nayar, P.; Chen, B. Synthesis and structural characterization of alumina nanoparticles. *Phase Transitions*, v. 93, p. 1-10, 2020.
- Khaleel, A.; Al-Mansouri, S. Meso-macroporous γ -alumina by template-free sol-gel synthesis: The effect of the solvent and acid catalyst on the microstructure and textural properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 369, n. 1-3, p. 272-280, 2010.
- Kim, H. N.; Lee, S. K. Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state ^{27}Al NMR study. *American Mineralogist*, v. 98, p. 1198-1210, 2013.
- Kim, S.-M.; Lee, Y.-J.; Bae, J. W.; Potdar, H. S.; Jun, K.-W. Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, v. 348, n. 3, p. 113-120, 2008.
- Kumar, N. P.; Vijayabaskar, S.; Murali, L. Forecasting biofuel production using adaptive integrated optimization network model. *Fuel*, v. 283, p. 118764, 2021.
- Lee, Ji-Yong; Jun, Ki-Won; Kang, S. C.; Zhang, C.; Kwak, G.; Park, Jin-Mo; Kim, Hyung-Sik. Fe-Co/alumina catalysts for production of high calorific synthetic natural gas: Effect of Fe/Co ratio. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 66, p. 396-403, 2018.
- Li, X.; Wang, P.; Wang, H.; Li, C. Effects of the state of Co species in $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts on the catalytic performance of propane dehydrogenation. *Applied Surface Science*, v. 441 p. 688-693, 2018.

- Liao, Y. Practical Electron Microscopy and Database. Microanalysis EM Book, 2007.
- Lima, E. G.; Barbosa, T. L. A.; Vasconcelos, P. N. M.; Rodrigues, M. G. F. Comparação de catalisadores (VD e MoO_3/VD) na transesterificação do óleo de soja para produção de biodiesel. *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 5, n. 2, p. 0158-0167, 2019.
- Liu, W.; Liu, X.; Zhang, P.; Wang, Z.; Li, X. Hu, M. Nano-sized plate-like alumina synthesis via solution combustion. *Ceramics International*, v. 45, p. 9919-9925, 2019.
- Lo, S. L. Y.; How, B. S.; Leong, W. D.; Teng, S. Y.; Rhamdhani, M. A.; Sunarso, J. Techno-economic analysis for biomass supply chain: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 135, p. 110164, 2021.
- Loures, C. C.; Amaral, M. S.; Rós, P. C.; Zorn, S. M.; Castro, H. F.; Silva, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel*, v. 211, p. 261-268, 2018.
- Mahmoudi, H.; Mahmoudi, M.; Doustdar, O.; Jahangiri, H.; Tsolakis, A.; Gu, S.; Wyszynski, M. L. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering*, v. 2, p. 11-31, 2017.
- Mebrahtu, C.; Krebs, F.; Abate, S.; Perathoner, S.; Centi, G.; Palkovits, R. CO_2 Methanation: Principles and Challenges. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 178, p. 85-103, 2019.
- Mcbriarty, M. E. Atomic Scale Structure-Chemistry Relationships at Oxide Catalyst Surfaces and Interfaces. 315f. Dissertação (Materials Science and Engineering), Northwestern University, 2014.
- Mishra, S.; Ranjana, R.; Balasubramanian, K. Development of nano-alumina based ceramic components for high heat flux insulation applications under dynamic load. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 524, p.83-86, 2012.
- Pardo-Tarifa, F.; Cabrera, S.; Sanchez-Dominguez, M.; Boutonnet, M. Ce-promoted $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 42, p. 9754-9765, 2017.
- Santos, R. K. S.; Batista, M. S.; Assaf, E. M.; ASSAF, J. M. Efeito do teor metálico em catalisadores $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aplicados à reação de reforma a vapor de etanol. *Química Nova*, v. 28, n. 4, p. 587-590, 2005.
- Silva, M. C.; Costa, N. C. O.; Lira, D. S.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. High energy milling of alumina synthesized by combustion reaction using a vertical shaft attritor mill: influence of the milling time length. *Materials Science Forum*, n. 820, p. 155-160, 2015.
- Silva, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3 , suportados em MMC-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. Campina Grande, PB: UFCG, 2011. Tese de Doutorado em Engenharia de Processos.
- Simões, L. W.; Freitas, N. L.; Dantas, J.; Leal, E.; Pontes, J. R. M.; Fernandes, P. C. R. Obtenção de biodiesel por meio da transesterificação do óleo de soja utilizando catalisador de $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ em diferentes composições. *Ampliação e Aprofundamento de Conhecimentos nas Áreas das Engenharias*. 1ª ed., Ponta Grossa/PR: Atena Editora, p. 97-112, 2020.

- Soares, A. B.; Silva, P. R. N.; Freita, J. C. C. Emprego de catalisadores heterogêneos de CaO e SnO_2 suportados em cinza de casca de arroz na obtenção de biodiesel. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 268-273, 2012.
- Sousa, L. A.; Otin, J. L. Z.; Silva, V. T. Hydrotreatment of sunflower oil using supported molybdenum carbide. *Applied Catalysis A: General*, v. 449, p. 105-111, 2012.
- Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. *Química Nova*, v. 32, n.3, p. 768-775, 2009.
- Tabarell, T. R. E. Síntese e caracterização de catalisadores de céria e zircônia suportado em alumina para aplicação na combustão de metano. Dissertação (Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- Teixeira, C. M.; Fréty, R.; Celmy, R. F.; Barbosa, C. B. M.; Santos, M. R.; Bruce, E. D.; Pacheco, J. G. A. Mo influence on the kinetics of jatropha oil cracking over Mo/HZSM-5 catalysts. *Catalysis Today*, v. 279, Part 2, p. 202-208, 2017.
- Veiga, J. P. S.; Malik, A.; Lenzen, M.; Ferreira Filho, J. B. D. S.; Romanelli, T. L. Triple-bottom-line assessment of São Paulo state's sugarcane production based on a Brazilian multi-regional input-output matrix. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 82, p. 666-680, 2018.
- Wang, W.; Qu, Z.; Song, L.; Fu, Q. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ CeO_2 and Cu/ ZrO_2 catalysts: Tuning methanol selectivity via metal-support interaction. *Journal of Energy Chemistry*, v. 40, p. 22-30, 2020.
- Xiao, M.; Lu, Z.; Sang, Y.; Gao, Z. Effects of supports and combined process on hydrogen purification over nickel supported catalysts. *Journal of Rare Earths*, In press, accepted manuscript, Available online 10 July 2019.
- Xie, W.; Peng, H. Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 300, p. 67-74, 2006.
- Yang, H.; Liu, M.; Ouyang, J. Novel synthesis and characterization of nanosized $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ from kaolin. *Applied Clay Science*, v. 47, p. 438-443, 2010.
- Yu, Q.; Yu, T.; Chen, H.; Fang, G.; Pan, X.; Bao, X. The effect of Al^{3+} coordination structure on the propane dehydrogenation activity of Pt/Ga/ Al_2O_3 catalysts. *Journal of Energy Chemistry*, v. 41, p. 93-99, 2020.
- Yusuff, A. S.; Popoola, L. T. Optimization of biodiesel production from waste frying oil over alumina supported chicken eggshell catalyst using experimental design tool. *Acta Polytechnica*, v. 59, n. 1, p. 88-97, 2019.

Capítulo 6

CATALISADORES SUPERÁCIDOS DE $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ DESTINADOS A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DE ALGODÃO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Francisco Nilson da Silva

Hudson de Araújo Batista

Thales Felipe Barbosa de Moura

Ana Beatriz de Sousa Barros

Joelda Dantas

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: O catalisador ZrO_2 foi obtido através do método de síntese por reação de combustão, em laboratório de análise de escala piloto. O catalisador foi sulfatado através de dois métodos de impregnação do íon sulfato sobre a sua superfície, e, posteriormente, as duas amostras foram caracterizadas por Difração de Raios X (DRX), Distribuição Granulométrica (DG), Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). As amostras foram testadas na catálise heterogênea e os produtos reacionais obtidos foram analisados por Cromatografia Gasosa. A cromatografia indicou conversão de 65,54% para a amostra ZrO_2 -IFM, e 96,64% em ésteres metílicos para a amostra ZrO_2 -IMA, respectivamente. Os resultados indicaram que a sulfatação mais eficaz, na obtenção de ésteres, foi a que apresentou maior teor de íon sulfato sobre a superfície do catalisador, o que contribuiu significativamente para o aumento da conversão catalítica em biodiesel.

Palavras-chave: ZrO_2 , reação de combustão, sulfatação, esterificação, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

No mundo todo o biodiesel tem sido estudado como uma excelente alternativa aos combustíveis fósseis, visto que entre outras excelentes vantagens, o maior teor de oxigênio contido neste biocombustível aumenta a combustão, o que reduz o material particulado emitido (Masharuddin et al., 2022). No tocante a produção do biodiesel, as principais rotas de produção para este biocombustível são as reações de transesterificação, esterificação, craqueamento térmico e catalítico, e a hidroesterificação. Porém, entre estas rotas de produção, as reações de transesterificação metílica predominam no mundo. Neste processo, óleos vegetais ou sebo animal são misturados ao metanol que associados a um catalisador, produz o biocombustível. No Brasil, apesar da predominância do metanol, existem empreendimentos que utilizam a rota etílica (Dantas et al., 2014).

Segundo Lam e Lee (2011) o biodiesel pode ser produzido com dois tipos de álcool, a saber, o metanol, proveniente do petróleo, ou o etanol, proveniente da cana-de-açúcar. A produção de biodiesel, com o uso do etanol, ainda está em estudo nas universidades e centros de pesquisas. Na medida em que as pesquisas apontarem para a melhor viabilidade do etanol para a produção de biodiesel, não haverá nenhuma restrição ao seu uso – pelo contrário, o Brasil, na qualidade de grande produtor de álcool combustível que é, deverá ampliar seu uso. Tanto é que, de acordo com Rodrigues (2021) tendo em vista o incentivo do Governo Brasileiro por meio das bases legais e regulatórias do Programa do Biodiesel, bem como os benefícios fiscais para regiões mais pobres e agricultores familiares, o teor de biodiesel pode chegar a 15% em 2023. Conforme o autor, esse aumento pode levar a uma expansão da demanda de biodiesel para 9 bilhões de litros em 2024. Em todo o mundo o biodiesel tem sido estudado visando demonstrar a sua ótima viabilidade como um biocombustível para transporte.

Uma alternativa viável frente à transesterificação metílica ou etílica é a esterificação, ao qual assume uma grande importância para a produção de biodiesel, por ser considerada uma rota tecnologicamente baseada em matérias-primas (oleaginosas) de alta acidez, a exemplo da macaúba, pinhão manso, dendê, e materiais residuais como gordura animal e óleo de fritura. É importante ressaltar que a cinética de esterificação ácida é mais favorecida do que a cinética de transesterificação ácida, devido à transesterificação ser bastante sensível à presença de ácido graxos livres no meio da reação. Desta forma, os ácidos graxos livres presentes no material graxo podem ser rapidamente convertidos em ésteres metílicos ou etílicos (Ramos et al., 2011).

Quanto aos catalisadores, os sólidos ácidos (heterogêneos) apresentam-se como uma alternativa viável frente aos catalisadores homogêneos alcalinos ou ácidos, por não formar emulsões durante o processo de lavagem, reduzir a geração de efluentes, permitir o reuso e facilitar a separação dos catalisadores (Di Serio et al., 2006; Berrones et al., 2014). Uma das alternativas utilizadas é a busca por catalisadores heterogêneos, visando à redução de operações unitárias envolvidas na separação e purificação dos produtos. No entanto, esses catalisadores ainda não são tão eficientes quanto os catalisadores homogêneos. Assim, um dos desafios tecnológicos da indústria de biodiesel é a busca por materiais heterogêneos eficientes que sejam capazes de garantir menor custo no processo, uso de condições mais brandas de temperatura e pressão, e apresentem viabilidade na sua recuperação (Cidreira et al., 2018).

O uso de catalisadores sólidos para estas reações tem se tornado cada vez mais promissor diante da possibilidade de recuperação e reuso, além destes materiais apresentarem características físicas e químicas apreciadas, tais como: sítios ácidos e básicos de Lewis e Brønsted e elevada área superficial, para a execução destas reações. Outra grande vantagem é que a catálise heterogênea elimina a possibilidade de formação de sabão, salvo algumas exceções como é o caso do uso do CaO. Existe uma série de catalisadores ácidos e básicos

sólidos com características heterogêneas, mas na literatura são encontrados diversos outros tipos de catalisadores heterogêneos que, em geral, podem ser classificados em três grandes grupos: catalisadores sólidos alcalinos, catalisadores sólidos ácidos e enzima imobilizada (Dabdoub e Branzel, 2009).

Neste contexto, os catalisadores heterogêneos, principalmente sólidos ácidos como titânia sulfatada, poliestireno sulfonado, resina Amberlyst, Nafion, e heteropoliácidos heterogêneos, destacam-se por serem menos corrosivos e, especialmente, por poderem ser reutilizados e usados em processos contínuos. Desde que Hino e Arata demonstraram que o butano poderia ser transformado em isobutano em temperatura ambiente utilizando zircônia sulfatada, esse catalisador vem recebendo grande atenção por apresentar características superácidas. A zircônia sulfatada é capaz de catalisar inúmeras reações de interesse industrial, tais como isomerização de hidrocarbonetos, craqueamento, aquilação e esterificação (Brum et al., 2011).

Além da relação do tipo de catalisador mais vantajoso, a escolha do tipo de oleaginosa também é muito importante e deve considerar aspectos econômicos (produtividade agrícola, teor de óleo no grão e custo de produção), aspectos sociais (custo da terra, empregabilidade e manejo da cultura) e ambientais (grau de mecanização, esgotamento do solo e demanda hídrica). Dentre os diversos tipos de oleaginosas existentes no Brasil, o uso do óleo de algodão na produção do biodiesel se torna viável pelo fato da região Nordeste ser uma grande produtora do óleo de algodão, sendo um óleo usado em várias aplicações, podendo ser usado na produção de biodiesel.

Em vista disso, o capítulo tem como objetivo apresentar a sintetização de zircônia (ZrO_2), através do método de reação de combustão, tendo em vista a utilização deste material como catalisador no processo de esterificação do óleo de algodão para obtenção de biodiesel. Na zircônia sintetizada pelo método de reação de combustão, foi analisado o método de impregnação úmido do íon sulfato na superfície da zircônia, objetivando desta forma, encontrar um meio de tornar o catalisador mais acidificado e eficiente na obtenção do biocombustível.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Biocombustível

O biodiesel teve sua origem no século XIX com a invenção do motor a diesel idealizado por Rudolf Diesel, que utilizou em seu experimento um combustível à base de amendoim, apresentando-o na feira de Paris em 1900. Contudo, em razão do acúmulo de resíduos gordurosos e depósitos de carbono, os estudos de produção de combustíveis à base de óleos vegetais foram abandonados naquele momento. Somente após os choques do petróleo (quando os países produtores elevaram o preço do produto internacionalmente) as fontes de energias renováveis voltaram a ser discutidas, especialmente após 1997, com o Protocolo de Kyoto, no qual os países comprometeram-se com a redução crescente dos níveis de poluição (Menezes et al., 2011; Dantas et al., 2014).

Esse biocombustível é utilizado em substituição ao óleo diesel, em percentuais adicionados no óleo diesel ou integral, nos motores à combustão dos transportes rodoviários e nos motores utilizados para a geração de energia elétrica. O biodiesel compõe, junto com o etanol, uma importante oferta para o seguimento dos combustíveis. Ambos são denominados de biocombustíveis por derivarem de biomassa (matéria orgânica de origem vegetal ou animal

que podem ser utilizada para a produção de energia) e por serem menos poluentes (Demirbas, 2009; Fátima, Pinheiro e Maia, 2010; Delai et al., 2014).

A ideia do uso do biodiesel no Brasil não é nova. Segundo Menezes et al. (2011), em seu livro sobre a produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel, esse combustível foi pioneiramente desenvolvido na Universidade Federal do Ceará em 1977, onde foi criada uma empresa, a Produtora de Sistemas Energéticos Ltda (PROERG), que implantou uma unidade piloto industrial com a capacidade produtiva de 200 litros por hora de biodiesel. Naquela época foram utilizadas diversas oleaginosas, tais como soja, babaçu, amendoim, colza, girassol, dendê, sementes de maracujá e algodão.

Passados 28 anos desse pioneirismo no Ceará, o biodiesel foi introduzido na matriz energética pela Lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, determinando a sua obrigatoriedade de uso em mistura com o diesel fóssil na proporção de 2% a partir de 2008 e de 5% a partir de 2013. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100. A mesma lei instituiu a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Combustível (ANP) que, entre outras atribuições, é responsável pela especificação do biodiesel (Flexor, 2010; Oliveira, Leal e Abreu, 2012).

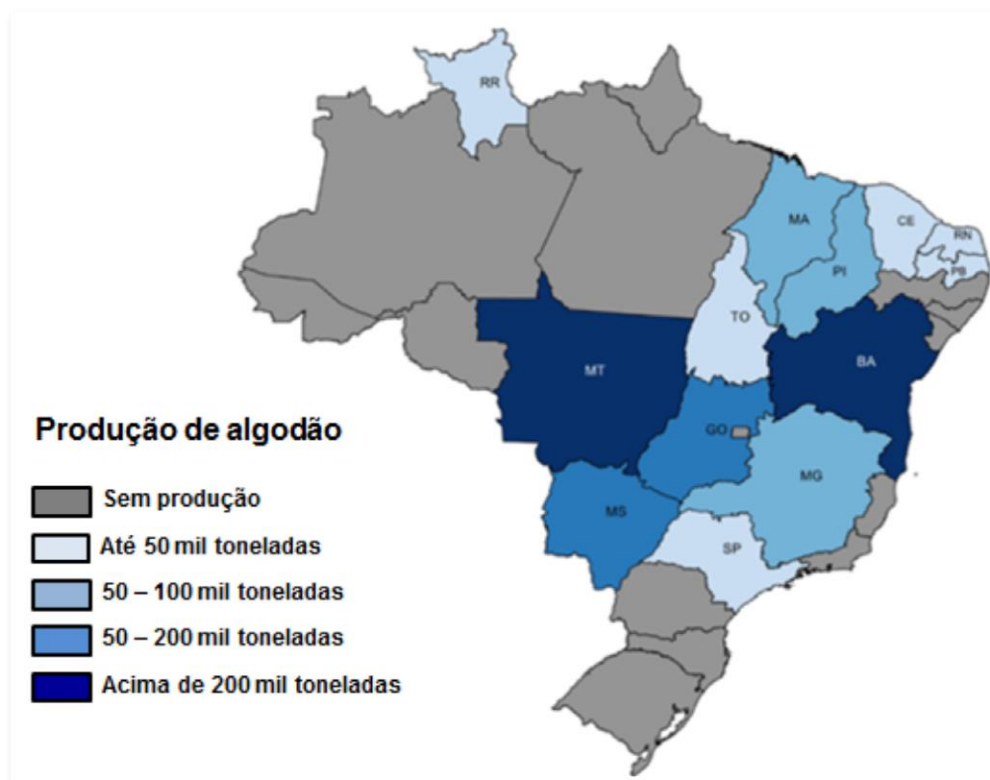


Figura 1. Mapa da produção agrícola – Algodão. **Fonte:** CONAB, 2019.

Na Figura 1 está apresentado uma ilustração do mapa do Brasil com a distribuição nacional do plantio do algodoeiro. Segundo o acompanhamento de Grãos da Safra Brasileira da Conab (abril/2019), a produção de algodão, na safra 2018/19, demonstrou crescimento expressivo, apontando valores acima de 6,6 milhões de toneladas para o produto em caroço, indicando incremento de 32% em relação ao número obtido na temporada passada. Esse resultado esteve bastante atrelado ao aumento de área plantada visualizada nesse ciclo, que

teve a perspectiva de chegar a 1.585,5 mil hectares, ante aos 1.174,7 mil hectares cultivados em 2017/18.

2.1.1 Óleo de Algodão

A cultura do algodoeiro é uma das mais importantes no Brasil e no mundo, apresentando-se como ótima fonte de fibra para a indústria têxtil e óleo para a indústria alimentícia, além de subprodutos, gerando emprego e renda ao longo de sua cadeia produtiva. O algodoeiro é uma das plantas mais cultivadas pelo homem, sendo sua fibra o principal produto. Esta cultura tem importância sócio-econômica relevante para o Nordeste brasileiro, especialmente, para a região semi-árida (Lauxen, Villela e Soares, 2010).

De acordo com documentos da Embrapa Algodão (2008), essas áreas do Nordeste brasileiro zoneadas para o cultivo do algodão se destacam como possuidoras de condições climáticas favoráveis ao cultivo do algodão ecológico, por haver microrregiões que exercem um papel predominante na redução natural de pragas do algodoeiro, além de beneficiar os pequenos agricultores locais, por possuírem mão-de-obra familiar como fonte de trabalho, mantendo os mesmos na zona rural, evitando com isso, o inchamento das grandes cidades.

Segundo Andrade (2013), uma projeção do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para o algodão em pluma, indica uma produção de 1,35 milhões de toneladas em 2012/2013 e de 2,53 milhões de toneladas em 2022/2023. Essa expansão corresponde a uma taxa de crescimento de 5,1 % ao ano durante o período da projeção e a uma variação de 87,6 % na produção. O consumo desse produto no Brasil deve crescer a uma taxa anual menor que 1,0 % nos próximos dez anos, alcançando um total de 915 mil toneladas consumidas em 2022/2023. As exportações também têm previsão forte de expansão, 58,7 % entre 2013 e 2023. Consta como informações nessa mesma projeção, que o Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA), indicou que as exportações brasileiras entre 2013 e 2014 teriam aumentado 41,4 %.

Um conjunto de fatores apontados pode favorecer a produção de algodão do Brasil. O primeiro é a mudança da política do algodão na China, maior produtor mundial, que vem estimulando os produtores de grãos no país, o que tem tornado o mercado de grãos mais atrativo aos produtores chineses. Outro fator é o aumento dos salários que coloca a produção de algodão por ser uma lavoura trabalho-intensiva, em posição desfavorável em relação à produção de grãos. O terceiro fator é o deslocamento para baixo dos preços do algodão fora da China, relativamente a outras *commodities*.

De acordo com a Figura 2 é possível observar uma projeção de crescimento na produção de plumas de algodão no Brasil de 87,6 %, um aumento no consumo de 3,6 % e nas exportações de 58,7 % entre os anos de 2012 e 2023 (Andrade, 2013).

Além da fibra, são gerados vários coprodutos do algodão, como exemplos, óleo comestível e margarinas (extraídos das sementes e produzidos pela indústria alimentícia), estearina e glicerina (utilizadas pela indústria farmacêutica), e sabões (a partir da barra resultante da refinação do óleo combustível). O *linter* é usado nas indústrias de celulose, algodão hidrófilo, filtros, filmes e explosivos. Ademais, da extração industrial do óleo, resulta uma torta que é usada na alimentação animal (uma das rações mais ricas em proteínas), o farelo é utilizado como adubo nitrogenado, a casca é usada como combustível e, finalmente, como último subproduto da combustão, deixa uma cinza com elevado teor de potássio (Vainsencher, 2009).

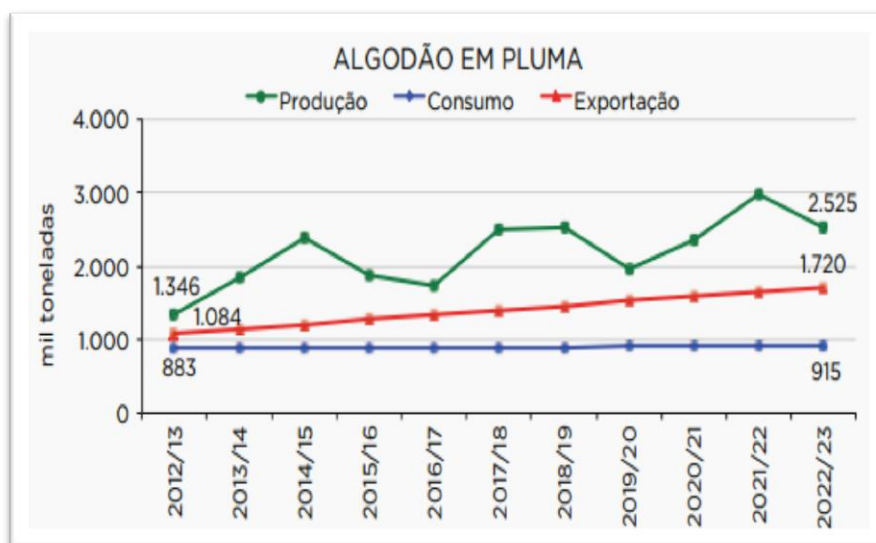


Figura 2. Produção, Consumo e Exportação de Algodão em pluma no Brasil. **Fonte:** Andrade, 2013.

O óleo de algodão é um subproduto advindo do processamento da semente, co-produto este proveniente do beneficiamento da pluma do algodoeiro. Esta matéria-prima é a mais importante para a produção do biodiesel nacional, ficando atrás, apenas, da soja e do sebo bovino. A soja continua sendo a principal matéria-prima utilizada, correspondendo a 77,7% do total, seguida de gordura animal com 18,8%, 2,0% de óleo de algodão e outros materiais graxos, com participação de 1,5% do total (Schirmer e Ribeiro, 2017).

A composição do óleo de algodão consiste substancialmente de ácidos graxos C-16 e C-18, os quais apresentam não mais do que ligações duplas. Ademais dessas informações, o perfil dos ácidos graxos é tipicamente constituído de grupos de ácidos oleicos e linoleicos, os quais totalizam quase 75 % dos ácidos graxos. Apesar disso, a vantagem do óleo de algodão em relação às outras culturas é o preço. O custo para produzir biodiesel a partir do algodão é um dos mais baratos do mundo (Royo, 2010; Silva, 2011). Mediante a Tabela 1 é possível observar que apesar da existência de várias oleaginosas favoráveis à produção de biodiesel no Brasil, nem todas elas apresentam uma produtividade relevante alta para suprir a demanda de produção nacional, como é o caso da soja, sebo bovino e algodão.

Tabela 1. Características das principais oleaginosas para a produção de biodiesel no Brasil.

Espécie	% de óleo
Algodão	18-20
Amendoim	45-50
Palma (Cacho)	20-30
Girassol	42-45
Mamona	45-50
Soja	18-20

Fonte: Silva, 2011.

2.2 Obtenção de biodiesel mediante a esterificação

A esterificação é uma das reações utilizadas para a obtenção de biodiesel, e consiste na reação entre os ácidos carboxílicos encontrados nos óleos vegetais, com metanol ou etanol, para formar ésteres metílicos ou etílicos, respectivamente, e também, água. A utilização de catalisadores heterogêneos apresenta-se como uma alternativa por eliminar os problemas associados à corrosão dos equipamentos, menor toxicidade, possibilidade de recuperação (reciclagem) e facilitar a separação e purificação dos produtos (Zatta, Gardolinski e Wypych, 2011).

O processo de obtenção do biodiesel por meio de esterificação baseia-se na reação de um ácido graxo com um mono-álcool para formar ésteres. As reações de esterificações são catalisadas por ácidos, conforme ilustrado na Figura 3.

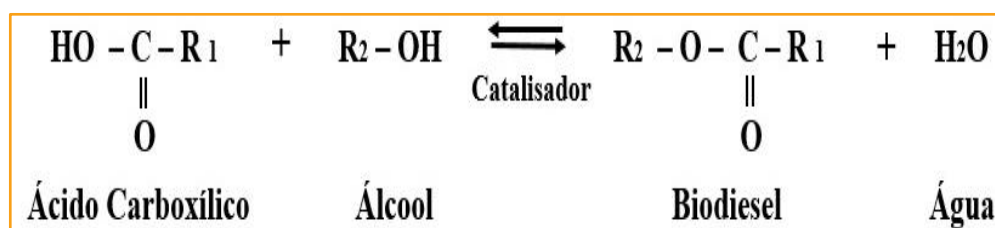


Figura 3. Reação de esterificação. **Fonte:** Autores, 2021.

Na Figura 4 está ilustrado o mecanismo de esterificação de ácidos graxos, as cadeias carbônicas hidrofóbicas do ácido graxo e do álcool. Pode-se observar a protonação do grupo carbonila do ácido que leva à formação de carbocátion, que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do álcool $\text{R}_1 - \text{OH}$, produzindo um intermediário tetraédrico que, por sua vez, elimina água e leva à formação do éster e à regeneração do catalisador H^+ (Ramos et al., 2011).

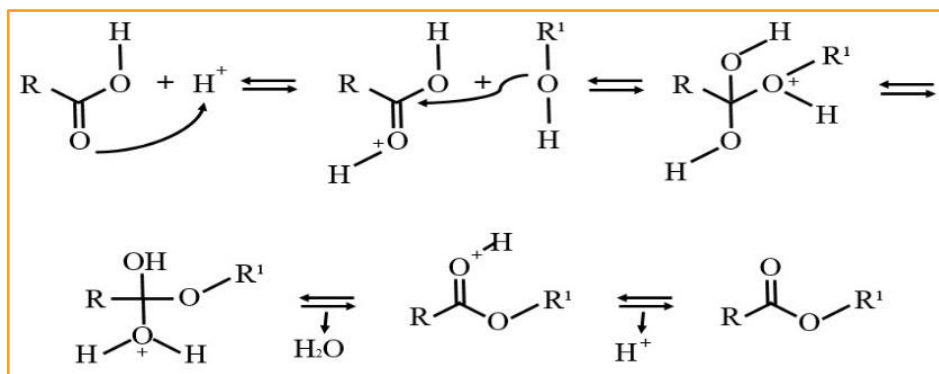


Figura 4. Mecanismo de esterificação de ácidos graxos.

Neste processo, a produção de biodiesel apresenta como principais vantagens a possibilidade de produção deste combustível a partir de resíduos de baixo valor agregado, não do óleo vegetal, e a formação apenas de água como subproduto.

A reação de esterificação de ácidos graxos é mais rápida do que a transesterificação de triglicerídeos. Isto porque a esterificação de ácidos graxos ocorre em uma única etapa, enquanto que a transesterificação de triglicerídeos consiste em três etapas reacionais, formando como intermediários diglicerídeos e monoglicerídeos, além do glicerol como

subproduto. A solubilidade de ácidos graxos em álcoois de cadeia curta também contribui para o aumento da velocidade reacional (Rosset, Assaf e Porto, 2013; Aranda et al., 2008).

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éter). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água; ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.

O processo catalítico empregado na esterificação é feito na intenção de acelerar o tempo da reação, e em determinadas condições o uso de catalisadores auxilia na obtenção de melhores rendimentos. Na esterificação os catalisadores básicos não podem ser utilizados, pois isso gera formação de sabão devido à neutralidade dos ácidos graxos. Com o uso da catálise ácida é necessária uma neutralização deste ácido na reação. Do contrário, havendo indícios desse catalisador no produto final, este poderá provocar a corrosão em peças dos motores. Entre os catalisadores mais utilizados estão os ácidos sulfúricos e sulfônicos, por atuarem como precursores catalíticos para a espécie alcóxido que efetivamente catalisa a reação (Lisboa, 2010).

O processo de esterificação ocorre de preferência com álcoois de baixo peso molecular, sendo o metanol o mais usado pelo baixo custo. O etanol utilizado na esterificação não necessita ser anidro uma vez que geralmente a água pode ser retida do sistema reacional. Em vista disso, o estudo da esterificação é de grande interesse industrial e foco intenso de investigação por muitos pesquisadores (Prado, 2009).

Na Tabela 2 estão indicadas as vantagens do etanol proveniente da cana-de-açúcar sobre o metanol de origem fóssel.

Tabela 2. Vantagens do etanol sobre o metanol.

Característica	Etanol	Metanol
Auto-suficiência	Sim	Não
Despesas com importação	Não	Sim
Geração de empregos no país	Muitos	Poucos
Impacto na cadeia produtiva	Grande	Pequeno
Tecnologia de transesterificação dominada	Sim	Sim
Potencial de exportação da tecnologia	Sim	Não
Compatibilidade com materiais	Maior	Menor
Toxidade	Moderada	Elevada
Impacto em caso de acidente	Baixo	Alto
Renovável	Sim	Não
Viabilidade econômica comparativa	Equivalente	Equivalente

Fonte: Gomes, 2009.

Ademais, no caso da reação de esterificação, o uso de ácidos minerais fortes, como ácido clorídrico e/ou sulfúrico, poderá comprometer a infraestrutura da indústria devido ao ataque destes ácidos aos reatores e tubulações. Diante disso, vários são os catalisadores heterogêneos que podem ser utilizados na obtenção do biodiesel. Segundo Yan et al. (2010)

estes podem ser classificados em catalisadores heterogêneos sólidos básicos e ácidos. Por sua vez, no que diz respeito a sua natureza química podem ser classificados em ácidos/bases de Lewis ou Brønsted (Silva, 2011).

2.3 Catalisadores superácidos

O termo superácido surgiu pela primeira vez na literatura em 1927, quando um artigo de Hall e Conant foi publicado no Jornal da Sociedade Americana de Química (*Journal of the American Chemical Society*). Naquela época esses pesquisadores estudavam a atividade do íon hidrogênio em solução ácida não aquosa, onde reportaram que ácido sulfúrico e ácido perclórico em ácido acético glacial eram capazes de formar sais, com uma variedade de sais de bases fracas, tais como cetonas e outros compostos carbonilo. Essas soluções foram denominadas de soluções superácidas na época (Olah et al., 2009).

Os óxidos metálicos quando são sulfatados têm sua atividade catalítica aumentada devido à formação de sítios catalíticos conhecidos como superácidos. Um sólido superácido é definido como um material sólido que apresenta uma força ácida maior que a força de ácido sulfúrico 100 %, ou seja, $H_0 \leq -12$ (Noda et al., 2005; Gao et al., 2013).

A super acidez desses materiais é atribuída à formação de vários sítios de Brønsted que são vizinhos a poderosos sítios ácidos de Lewis e ambos os sítios tendem a aumentar a acidez desse catalisador. O sítio ácido de Lewis aparece devido ao indutor exercido pelo ânion sulfato em relação ao íon metálico que fica deficiente de elétrons. Por outro lado, os sítios ácidos de Brønsted são formados pela presença de água na estrutura do material (Noda et al., 2005), conforme pode ser observado na Figura 5.

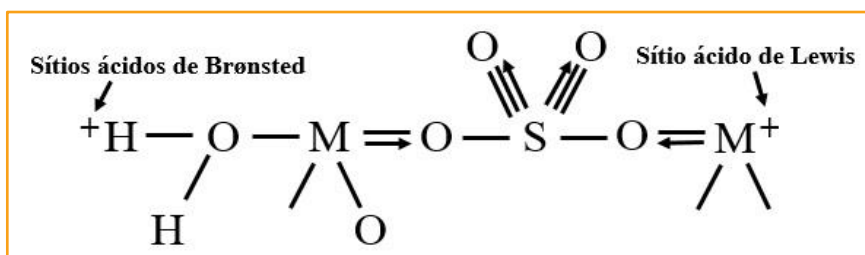


Figura 5. Sítios ácidos de Brønsted e Lewis em ácido metálico sulfatado. Fonte: Autores, 2021.

O uso de catalisadores óxidos metálicos superácidos, visando à obtenção de biodiesel por meio da reação de transesterificação ou esterificação etílica ou metílica vem se destacando ao longo dos anos. Os catalisadores são espécies que atuam de forma a diminuir a energia necessária para que a reação ocorra, o que contribui para diminuir o tempo de reação. Eles também auxiliam na obtenção de melhores rendimentos reacionais em determinadas condições de trabalho, mas isso depende do tipo de processo empregado.

Os catalisadores heterogêneos apresentam uma série de vantagens em relação aos catalisadores homogêneos. Entre elas, a facilidade de separação do produto da reação, a obtenção de produtos com alto grau de pureza, a facilidade de regeneração e a possibilidade de reutilização dos sólidos. Além disso, não são corrosivos e não exigem muitas etapas de lavagem do produto, representando uma menor geração de resíduos ao final do processo (Zhang et al., 2010).

Na produção de biodiesel usando catalisadores heterogêneos, o processo de separação do produto final é muito simples, consistindo nas etapas de centrifugação ou filtração, para

separar o catalisador, seguida da evaporação do álcool não reagido, obtendo-se ésteres alquílicos com baixo grau de impurezas.

No geral, os catalisadores heterogêneos se apresentam puros ou suportados sobre uma matriz catalítica. Num catalisador puro (ou mássico), toda a sua massa é constituída por centros ativos. Os catalisadores suportados consistem de uma fase ativa ao processo catalítico, que pode ser um material quimicamente e termicamente estável, como exemplos de alguns óxidos, a alumina (Freitas et al., 2019), zircônia (Silva et al., 2017) e materiais do grupo espinélio (Dantas et al., 2021).

Alguns dos catalisadores mais empregados na catálise heterogênea são: enzimas (Sanchez e Vasudevan, 2006), óxidos e oxossais (derivados de oxoácidos tais como Na_2SO_4) (Kawashima, Matsubara e Honda, 2008), óxidos impregnados (Dantas et al., 2019), complexos inorgânicos (Abreu et al., 2004), hidróxidos duplos lamelares (Liu et al., 2007), zeólitas (Leclercq, Fitels e Moreau, 2001) e resinas fortemente trocadoras de ânions (Lopez, Goodwinjr e Bruce, 2007). A maior vantagem da catálise heterogênea reside no fato da separação do catalisador da fase reacional ser possível, e ainda pode ser reutilizado e consequentemente não ser descartado para o meio ambiente.

Estudos na literatura relatam que a zircônia (ZrO_2) sulfatada como catalisador heterogêneo é utilizada na produção de biodiesel (Kansedo e Lee, 2012; Silva et al., 2017).

2.3.1 Zircônia (ZrO_2)

A zircônia é um óxido que não é encontrado na sua forma pura na natureza, mas é encontrado nos minerais baldeleíta e zirconita (ZrSiO_4), que são as principais fontes deste material (Silva et al., 2013). Quando pura, é um material polimorfo, apresentando três estruturas cristalinas mais comuns: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c) (Boudjennad et al., 2012), como observado na Figura 6, podendo ainda ser encontrada em outra estrutura cristalina menos comum denominada ortorrômbica (o) (Zhu et al., 2011; Silva et al., 2014; Silva et al., 2017).

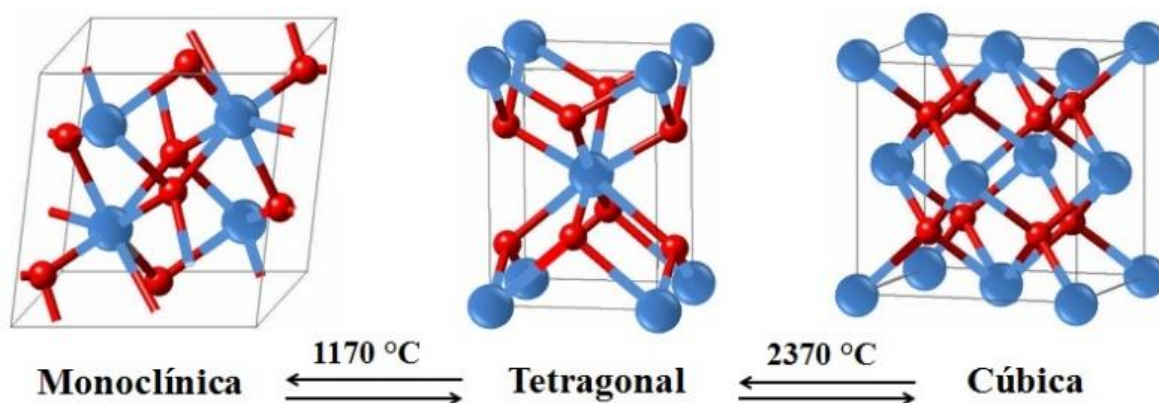


Figura 6. Fases cristalinas da zircônia pura (os círculos cinza representam os átomos de Zr, e os círculos vermelhos, os átomos de O). **Fonte:** Autores, 2021.

A fase monoclinica é estável até aproximadamente 1170 °C. Em temperaturas mais altas transforma-se em tetragonal, a qual é estável até 2370 °C, quando se transforma em cúbica de faces centradas (Silva et al., 2013). O método de síntese pode influenciar a transição de fase da zircônia fazendo com que a fase tetragonal ocorra em temperaturas inferiores a 1170 °C, assim como pode ocorrer o surgimento de uma fase ortorrômbica entre a transição da

fase monoclinica para tetragonal, e consequentemente pode também causar alterações na morfologia das amostras sintetizadas, o que resulta em alterações nas propriedades da ZrO_2 (Silva et al., 2014).

Há grande contradição sobre as fases da ZrO_2 , pois a existência dessas fases relatadas na Figura 10 é apenas para a ZrO_2 pura encontrada em minerais baldeleíta e zirconita (ZrSiO_4) à pressão ambiente, favorecida termodinamicamente a centenas de anos. As ZrO_2 produzidas comercialmente ou através de outras técnicas de obtenção, a exemplo de sol-gel, método Pechhini, reação de combustão, entre outros, vêm demonstrando que as fases monoclinica e tetragonal não são tão estáveis como se afirmam na literatura, o que impulsiona a busca por estabilizadores para manter essas fases estáveis para uma determinada finalidade. Segundo Feder et al. (2003) ao estudarem as propriedades mecânicas e a microestrutura de uma ZrO_2 dopada com Y_2O_3 , relataram que a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica é de natureza martensítica, ao qual envolve uma expansão volumétrica anisotrópica em torno de 4%, referente ao aumento brusco nos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para a monoclinica.

Trubelja, Potter e Helble (2010) estudando a obtenção de ZrO_2 ortorrômbica pelo método sol-gel, afirmaram que quando se altera a temperatura e a pressão acima de 3,5 GPa ocorre uma mudança de fase da monoclinica para a fase ortorrômbica. A fase ortorrômbica pode ocorrer devido a uma transição de fases da monoclinica para a tetragonal, conforme pode ser observado na Figura 7.

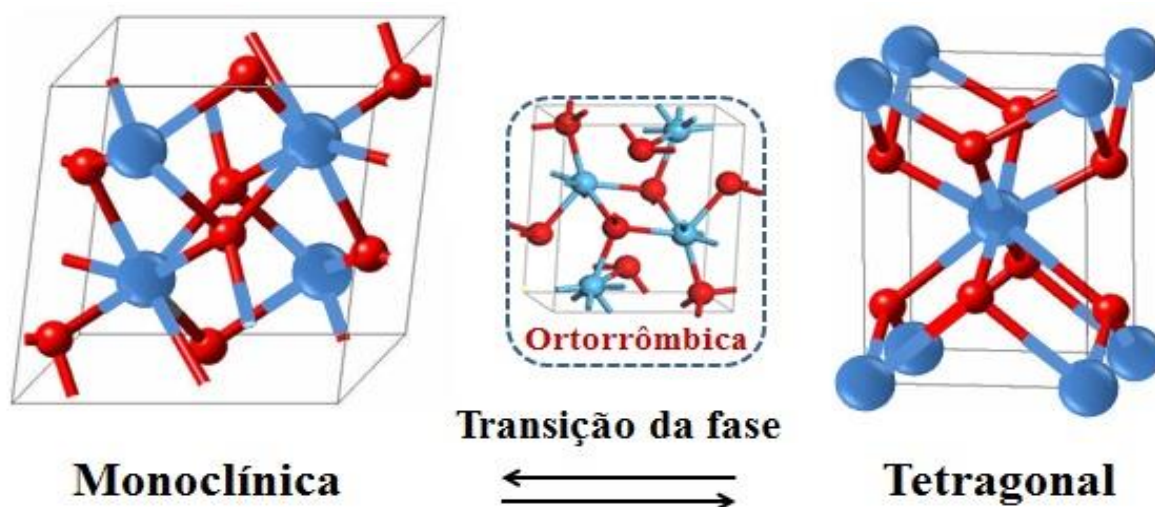


Figura 7. Transição de fases da monoclinica para tetragonal. **Fonte:** Autores, 2021.

Silva et al. (2015) ao sintetizar e sulfatar ZrO_2 para obtenção de catalisadores para uso na esterificação para produção de biodiesel, observaram a presença da fase tetragonal após a sulfatação entre as temperaturas de 500 e 600 °C. Os autores mostraram que a sulfatação influenciou a transição de fase monoclinica para tetragonal, indicando que o método de síntese e modificações no método possibilita a transição de fase da monoclinica para tetragonal em temperaturas bem abaixo de 1170 °C. Além disso, pode-se constatar pela Figura 8 que os picos principais das fases tetragonal e ortorrômbica estão muito próximos um do outro, com uma diferença de apenas $d\theta = 0,09^\circ$ entre seus ângulos (conforme Equação 1), e de acordo com as fichas cristalográficas JCPDF 79-1769 (zircônia tetragonal) e JCPDF 79-1796 (zircônia ortorrômbica) do pacote de dados do programa da Shimadzu.

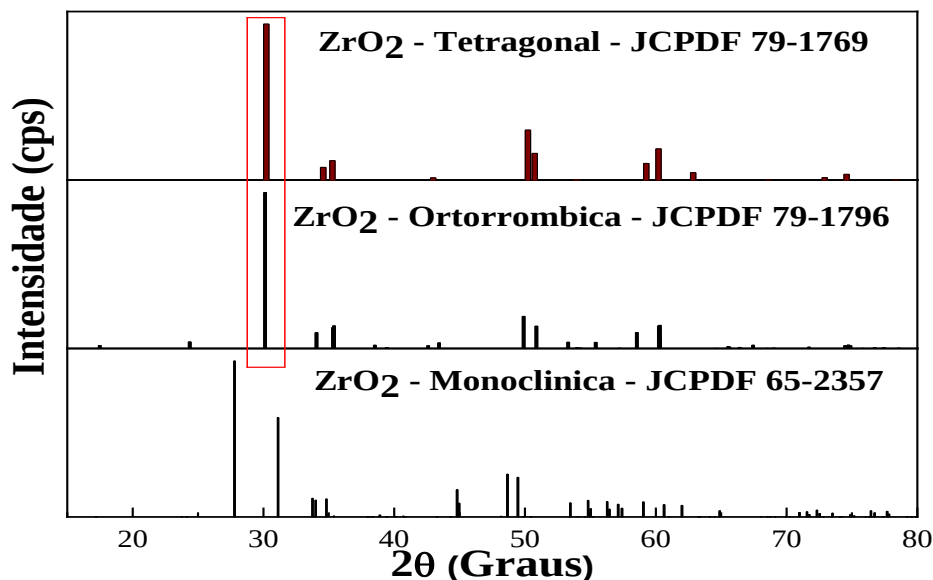


Figura 8. Difratogramas padrões da ZrO_2 monoclinica, ortorrômbica e tetragonal, obtidas do banco de dados do programa da Shimadzu. **Fonte:** Autores, 2020.

$$d\theta = 2\theta_{(\text{tetragonal})} - 2\theta_{(\text{ortorrômbico})} = 30,223^\circ - 30,133^\circ = 0,09^\circ \quad \text{Eq. (1)}$$

A ZrO_2 é um material usado em diferentes setores tecnológicos como na engenharia, medicina, odontologia e na catálise, devido suas propriedades mecânicas (elevada resistência a flexão, alta tenacidade à fratura, alto módulo de elasticidade e alta resistência ao desgaste), alta estabilidade química, biocompatibilidade e excelente aparência estética (Chevalier et al., 2009; Silva et al., 2013), o que a torna um material bastante versátil em suas características e possibilita o uso em várias aplicações tecnológicas, tais como revestimento refratários, material semicondutor (Heshmatpour e Aghakhanpour, 2011), membranas (Fang et al., 2012) prótese e implantes dentários (Thompson et al., 2011), implantes ortopédicos (Lee e Liu, 2013), materiais biológicos (Zhang et al., 2010), pigmentos, dispositivos piezoelétricos, sensores de oxigênio (Deshmane e Adewuyi, 2012), suporte de catalisadores (Añez et al., 2009) e como catalisador para biodiesel (Morales et al., 2012).

No trabalho de Khatri, Mishra e Rani (2010) sobre a síntese e sulfatação da zircônia como catalisador para reações de benzilação, foi citado que a zircônia é bem cotada na catálise devido à alta acidez, induzida por sulfatação, sendo utilizada em diferentes processos industriais, tais como isomerização de hidrocarbonetos, acilação de Friedel Crafts, aquilação e esterificação. Em produção de laboratório vários métodos alternativos são utilizados para se obter zircônia, pode-se citar como os mais comuns o método sol-gel (Heshmatpour e Aghakhanpour, 2011), método Pechhini (Grzebielucka et al., 2010), método de coprecipitação (Nicholas et al., 2012) e o método de reação de combustão (Silva et al., 2013; Silva et al., 2017).

2.4 Reação de combustão

A técnica de síntese por reação de combustão encontra-se ancorada nos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos, envolvendo a reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes, em um

combustível como reagente redutor. Dentre as fontes de íons, os nitratos metálicos são os sais mais usados por serem solúveis em água e baixas temperaturas são suficientes para fundi-los, possibilitando uma excelente homogeneização da solução (Jain et al., 1981).

A síntese por reação de combustão é uma técnica de processamento através da qual reações exotérmicas são utilizadas para produzir uma variedade de pós cerâmicos. O processo baseia-se no princípio de que, uma vez iniciada por uma fonte externa, uma reação exotérmica ocorre, tornando-se autosustentado e resultando no produto final dentro de um curto período de tempo. Em um processo de combustão convencional, por exemplo, forçado a combustão, a ignição ocorre devido à adição de energia local a partir de uma fonte externa, como um fio elétrico, faísca ou chama (Costa et al., 2009; Dantas e Costa, 2019).

O processo de síntese por reação de combustão tem se destacado para produção de sistemas cerâmicos, visto favorecer a obtenção de produtos de forma simples e rápida. Além de possibilitar na maioria dos casos, a obtenção de produtos com tamanho de partículas nanométricas, elevada área superficial e alto grau de pureza, homogeneidade química (favorecida pela solubilidade dos sais em água) e com boa cristalinidade. Tem-se o fato dela requerer menor energia em comparação aos processos de síntese de materiais cerâmicos convencionais, e ainda a redução significativa do tempo para poucos minutos de processamento, não requer múltiplas etapas. Além do mais, o custo da técnica é relativamente baixo e normalmente induz a formação de produtos com estrutura e composição esperadas. Pela reação de combustão pode-se realizar a preparação de produtos em bateladas em escala piloto (Costa e kiminame, 2012; Diniz et al., 2017; Dantas e Costa, 2019).

O método de combustão é auto-sustentável após o início da reação e atinge elevadas temperaturas, ou seja, é baseado no princípio de que, uma vez iniciada a combustão por fonte externa, uma reação exotérmica muito rápida ocorre, garantindo a cristalização e formação do produto em curto período de tempo, com liberação de grande quantidade de gases, o que tende a minimizar o estado de aglomeração das partículas que se formam, por exemplo, óxidos como produto final, num curto período de tempo (Costa et al., 2009).

De acordo com Zhang e Stangle (1994) o tempo e a temperatura de chama da combustão são importantes parâmetros que controlam a transformação de fase durante o processo de síntese. A temperatura da chama varia de material para material e a priori é determinada pela formação de fase intrínseca de cada sistema. Segundo Costa et al. (2009) estes parâmetros são diretamente dependentes de vários fatores como a exemplo, o tipo de precursor utilizado, o tipo de recipiente, a fonte de aquecimento externo e a quantidade e o tipo de combustível utilizado durante a síntese por reação de combustão, e que estes fatores variam de sistema para sistema. Assim, é possível alterar a cinética da reação de combustão e consequentemente alterar a temperatura e tempo de combustão mediante a otimização destes fatores.

Leal et al. (2011) reportaram que o controle da temperatura e tempo de combustão assumem severa importância na síntese por reação de combustão, visto que as características finais do produto sintetizado, como estrutura cristalina, tamanho e distribuição de partícula, grau de aglomeração e área superficial dependem diretamente destes dois parâmetros. Segundo Costa et al. (2003) e Costa et al. (2007) independentemente do tipo de material a ser obtido, seja ele óxido ou não óxido, e do tipo de aquecimento externo utilizado para ativação da reação, se faz necessário à utilização de um combustível, para que haja a auto-ignição e consequente combustão. A escolha do combustível ideal para a preparação do produto de um determinado sistema cerâmico está atrelada principalmente ao custo, porém outros fatores são importantes, tais como a valência, massa molecular (tamanho da cadeia orgânica), facilidade de utilização e comercialização também influenciam a obtenção do produto final.

Diante de toda essa contextualização quanto à relação dos catalisadores mais versáteis e quanto à escolha de matérias-primas oleaginosas mais adequada, a zircônia sulfatada quando utilizada como catalisador heterogêneo na esterificação do óleo de algodão, desponta como uma promissora tecnologia e oferece um exponencial crescimento das pesquisas na área da catálise.

1. METODOLOGIA

3.1 Materiais

Neste trabalho para compor o presente capítulo, foi utilizada a zircônia (ZrO_2) obtida através do método de síntese por reação de combustão, a qual foi realizada no LabSMaC (Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos) da UAEMA/UFCG. Para a obtenção da referida amostra, ocorreram os seguintes processos: síntese por reação de combustão, sulfatação da amostra, e posteriormente teste catalítico de esterificação, tendo sido utilizados os reagentes descritos da Tabela 3.

Tabela 3. Reagentes utilizados no procedimento experimental.

Reagentes	Formula Molecular	Massa Molecular (g/mol)	Pureza (%)
n-propóxido de zircônia	$\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$	327,57	70
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06	89
Etanol (álcool etílico)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46,07	95,5
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	282,47	85 - 95
Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	132,1405	99

3.2 Método de obtenção da zircônia sintetizada

O primeiro passo foi sintetizar a zircônia (ZrO_2) em grande quantidade, em escala acumulada de 150 g, por reação de combustão. Para isso foi usado o precursor n-propóxido de zircônio $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ como agente oxidante e a ureia (combustível) como agente redutor. Como fonte de aquecimento externo foi utilizada uma base cerâmica com resistência em espiral (temperatura máxima média de aproximadamente 782 °C), e um recipiente com capacidade de produção de 15 g do produto por batelada. A composição estequiométrica da mistura dos precursores foi calculada de acordo com as valências dos elementos reativos, com base na química dos propelentes e explosivos, considerando a relação reagente oxidantes/redutor equivalente à unidade, $\phi = 1$ (Jain et al., 1981).

As quantidades estequiométricas dos reagentes para síntese da amostra foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio e 12 mols de ureia. Como n-propóxido de zircônio é líquido, foram utilizados 6,19 mL de n-propóxido de zircônio e 14,41 g de ureia. Para a amostra as quantidades estequiométricas foram: 1 mol de n-propóxido de zircônio, 0,03 mol de nitrato de ítrio hexahidratado e 11,99 mols de ureia. Para determinar a quantidade estequiométrica de combustível ureia e dos reagentes em gramas, multiplicou-se a quantidade dos reagentes em mol (n) por suas respectivas massas moleculares (Mm), como demonstra os cálculos seguintes: $[\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4 = 1 \text{ mol} \times 327,57456 \text{ g/mol} = 327,57 \text{ g}]$ e $[(\text{NH}_2)_2\text{CO} = 12 \text{ mols} \times 60,06 \text{ g/mol} = 720,72 \text{ g}]$. Logo, deste modo obteve-se a quantidade em gramas de

reagente total (RT) para produzir a zircônia desejada, na soma dos cálculos, ressaltando que o $\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ se encontra no estado líquido, sendo necessário uma transformação para poder adequar os valores.

A densidade do n-propóxido de zircônio pode variar de acordo com o fabricante do produto, nesse caso, de acordo com o fabricante, a densidade foi $d = 1,058 \text{ g/cm}^3$.

$$V = \frac{m}{d} = \frac{327,57 \text{ g}}{1,058 \text{ g/cm}^3} = 309,61 \text{ cm}^3$$

Como $1 \text{ cm}^3 = 1 \text{ mL}$, logo $V = 309,61 \text{ cm}^3$

Considerando que a quantidade total de reagentes (RT) ao ser colocada em um recipiente de 2 L (2000 mL) leva a um grande desperdício de material, devido durante a reação os reagentes formarem um grande volume, liberando muito gases e expelindo material para o meio, sendo então necessário reduzir a quantidade total de reagentes calculado para o isopropóxido de zircônio e para a ureia em 98% da quantidade de RT, então usou-se apenas 2% da quantidade de RT calculado na estequiometria, obtendo-se as seguintes quantidades:

$$V = \frac{309,61}{50} = 6,18 \text{ mL}; \text{ e a massa da ureia} = \frac{720,72 \text{ g}}{50} = 14,41 \text{ g}$$

Para esta quantidade de reagentes usada na síntese se produz aproximadamente 3,45 g de produto por bateladas. Todas as sínteses dos catalisadores foram conduzidas no LabSMaC, via reação de combustão.

A ZrO_2 obtida foi desaglomerada com auxílio de almofariz e peneirada em 325 *mesh* (44 μm), encaminhada para caracterizações e posteriormente sulfatada. A amostra após sulfatação foi caracterizada pela segunda vez, conforme a Figura 9, onde está ilustrado o fluxograma da metodologia utilizada na síntese por reação de combustão da amostra, caracterizações, métodos de sulfatações através da impregnação física manual e impregnação por moinho atritor, calcinação, medidas de pHs, obtenção do biodiesel por reação de esterificação e medidas catalíticas.

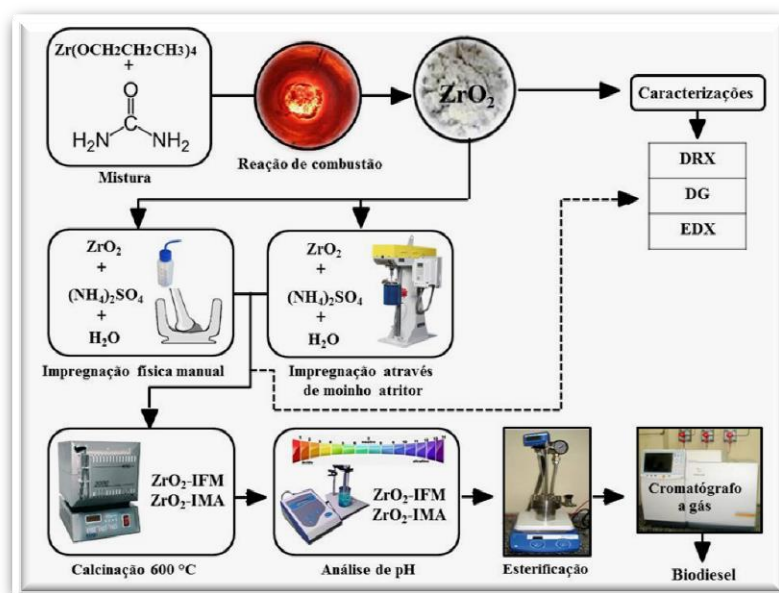


Figura 9. Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa. **Fonte:** Autores, 2020.

3.1.1 Tempo e Temperatura de Reação

A temperatura da reação de combustão foi medida através de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I ± 2 °C), de maneira que a temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 e 5 segundos entre cada medição, de forma *on-line*. O início da medição da temperatura da reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi após atingir a temperatura máxima da chama de combustão. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250 °C a 1700 °C, e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos).

3.1.2 Processos de Impregnações do Íon Sulfato na ZrO_2

- Dispersão física manual:

Neste método, a sulfatação da ZrO_2 sintetizada por reação de combustão foi realizada conforme modificação na metodologia proposta por Sun et al. (2005). A modificação se deu relativo à redução do tempo de calcinação da amostra e na adição de água ao meio. O procedimento consistiu na secagem da ZrO_2 em estufa sem circulação de ar a 110 °C por 24 horas. Transcorrido este período, realizou-se a mistura da ZrO_2 com o sulfato de amônia $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ de modo a proporcionar um teor de íon SO_4^{2-} de 30% em relação a massa da ZrO_2 . A mistura do suporte e fonte do íon sulfato, foi conduzida em almofariz de ágata e pistilo por cerca de 20 minutos, sendo que ao sistema foi adicionado água deionizada, cerca de 0,20 mL.

Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas para, posteriormente, ser calcinada em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme ilustrado na Figura 10.

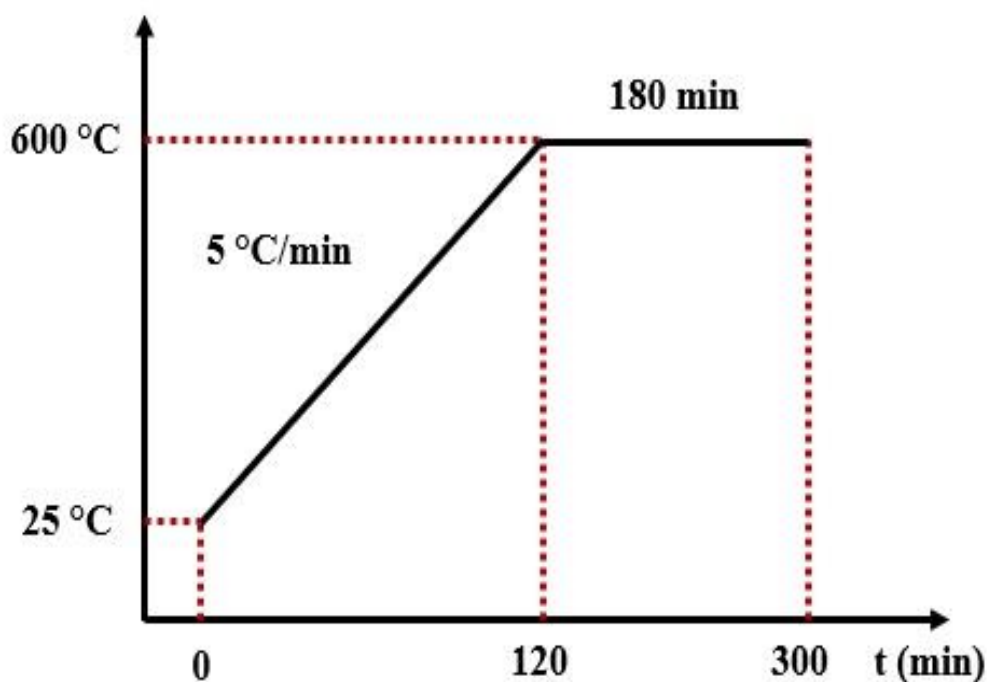


Figura 10. Gráfico do controle de aquecimento em relação ao tempo em forno mufla. **Fonte:** Autores, 2020.

- Dispersão através de moinho atritor:

Foi usado um moinho de bolas da marca Fisatom, modelo 712, para uma homogeneização da ZrO_2 com 30% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a partir do movimento contínuo de rotação (700 rpm) e atrito entre as bolas sobre o produto $[\text{ZrO}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$ por um período de 20 minutos. Dessa forma esperou-se que o íon sulfato tivesse uma maior aderência sobre a superfície da ZrO_2 . Ao término deste procedimento, a mistura foi seca em estufa a 110 °C por 24 horas para, posteriormente, serem calcinadas em forno mufla a 600 °C por 3 horas, sendo a taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme Figura 10.

3.2 Caracterizações

Os catalisadores sintetizados (ZrO_2) e sulfatados (ZrO_2 -IFM, ZrO_2 -IMA) foram submetidos às caracterizações por Difração de Raios X (DRX), Distribuição Granulométrica (DG) e Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX). Todas as caracterizações foram realizadas em triplicatas para se obter uma maior precisão dos resultados, com exceção das caracterizações de MEV.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade, tamanho de cristalito dos catalisadores (ZrO_2 , ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X BRUKER, modelo D2 Phaser (radiação Cu K) e voltagem de 40 kV e 30 mA de corrente. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho de cristalito foi calculado a partir do *software* DIFFRAC.EVA com base na linha de

alargamento de raios X (d_{311}) através da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer (Sekar *et al.*, 1998). O ensaio foi realizado no LabSMaC da UAEMa/UFCG.

3.2.2 Distribuição Granulométrica (DG)

Com a finalidade de se controlar a distribuição do tamanho de partículas das amostras em análise, foi utilizado a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para determinar o tamanho das partículas. O equipamento utilizado foi o analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific), que dependendo das propriedades físicas das amostras, possui uma faixa dinâmica de medição de 0,3 nm a 8000 nm. Ressaltando que o limite inferior é influenciado pela concentração, pela intensidade de dispersante de luz da mostra e pela presença de partículas grandes e indesejadas. Já o limite superior é influenciado pela densidade da amostra, pois a técnica de dispersão de luz dinâmica é modelada de acordo com todos os movimentos Brownianos, e não pelo assentamento gravitacional. O espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Esse ensaio foi realizado no LabSMaC da UEMA/UFCG.

3.2.3 Análise Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise semiquantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras (ZrO_2 , ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) foram determinados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Esse ensaio foi realizado no LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais) da UAEMa/UFCG.

3.3 Testes catalíticos

Para avaliação da atividade catalítica, as amostras (ZrO_2 , ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) foram testadas nas reações de esterificação do óleo de algodão em presença de etanol como agente de alcoólise. A escolha do etanol foi com o objetivo de se obter um combustível totalmente renovável, já que o metanol é proveniente de fontes não-renováveis, a exemplo do petróleo.

No processo da esterificação foram utilizados 30 g de uma fonte lipídica, composta de óleo de algodão refinado ($0,4 \text{ mgKOHg}^{-1}$), adquirido em comércio local, com ácido oleico (Vetec P.A), essa mistura foi para simular um óleo residual com índice de acidez de 15% em ácido oleico (Chung e Park, 2009).

A quantidade das amostras testadas como catalisadores foi calculada em relação a massa da mistura (85% de óleo algodão e 15% de ácido oleico). As condições reacionais para síntese do biodiesel estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições reacionais utilizadas na esterificação do óleo de algodão em presença de etanol.

Velocidade de agitação (RPM)	Temperatura de reação (°C)	Quantidade de catalisador (%)	Relação óleo/álcool	Tempo de reação (h)
------------------------------	----------------------------	-------------------------------	---------------------	---------------------

1000

180

8

1:12

3

Para cada amostra os testes foram realizados em triplicata, no Laboratório de (LabSMaC da UAEMA/UFCG, e foram conduzidos em um reator de aço inox, o qual encamisa um copo de borosilicato de volume útil de 80 mL, pressurizado, composto de um duto para entrada de termopar e acoplado a um manômetro. O aquecimento e a agitação do sistema foram promovidos por uma placa modelo IKA C-MAG HS 7, e a agitação mediante uma barra magnética de aproximadamente 2,5 cm, conforme Figura 11.

O produto reacional obtido na reação de esterificação foi reservado em um funil de decantação para a separação de fase e lavagem com água destilada (10 repetições). Finalizada a lavagem o produto reacional foi centrifugado por 25 minutos a 9000 rpm's, com finalidade de separar resíduos de água e/ou catalisador sólido remanescentes. Com a conclusão dessa etapa, o produto reacional foi acondicionado em um tubo *epENDORF* de 1,5 mL para ser conservado em geladeira a temperatura entre 6 e 10 °C. Posteriormente o produto reacional foi analisado em cromatografia gasosa.



Figura 11. Reator de aço inox utilizado nas reações de esterificação. **Fonte:** Autores, 2020.

O restante, proveniente da mesma reação, foi acondicionado em vidro com vedação, em volta de papel alumínio, para análises futuras de possíveis degradações dos ésteres etílicos.

3.3.1 Caracterizações dos Produtos da Esterificação

Os produtos resultantes da reação de esterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em éster etílico, e também quanto a triacilglicerídeo. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas FID (*Flame Ionization Detection*), em uma coluna capilar curta, de fase estacionária Varian Ultimetal “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 m x 0,32 mm x 0,45 μm). A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260 °C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10°C/min. O gás de arraste empregado foi o H_2 de alta pureza. Os resultados foram obtidos em triplicata. O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 5 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de 1 μL da solução no equipamento. O padrão utilizado foi o padrão interno fornecido pela Varian Inc. O cromatógrafo pertence ao LabSMaC da UAEMA/UFCG.

3.3.1.1 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel obtido foi caracterizado do ponto de vista químico e físico quanto ao índice de acidez, iodo, peróxido (Instituto Adolfo Lutz, 2008), viscosidade cinemática a 40 °C e massa específica a 20 °C (ASTM, 2006).

3.4 Avaliação dos tempos reacionais de esterificação para cada amostra ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA)

Através das variações dos tempos reacionais das reações de esterificação foi avaliado o comportamento dos teores de ésteres para cada tempo reacional, assim como a influência das fases sobre o desempenho catalítico de cada amostra sulfatada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Sínteses

4.1.1 Temperatura em Função do Tempo de Reação

Na Figura 12 encontra-se ilustrada a variação da temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da amostra de zircônia (ZrO_2) sintetizada. A reação de combustão foi feita em triplicata e designadas por R1, R2 e R3, de modo a se obter o comportamento da temperatura em função do tempo reacional com maior precisão, e a partir desse comportamento se determinar os valores de temperatura máxima de combustão (T_{max}), tempo de chama de combustão (tch) e tempo reacional (tr). Os produtos de três reações de combustão foram misturados, resultando assim no produto final da ZrO_2 obtida em um dia de produção.

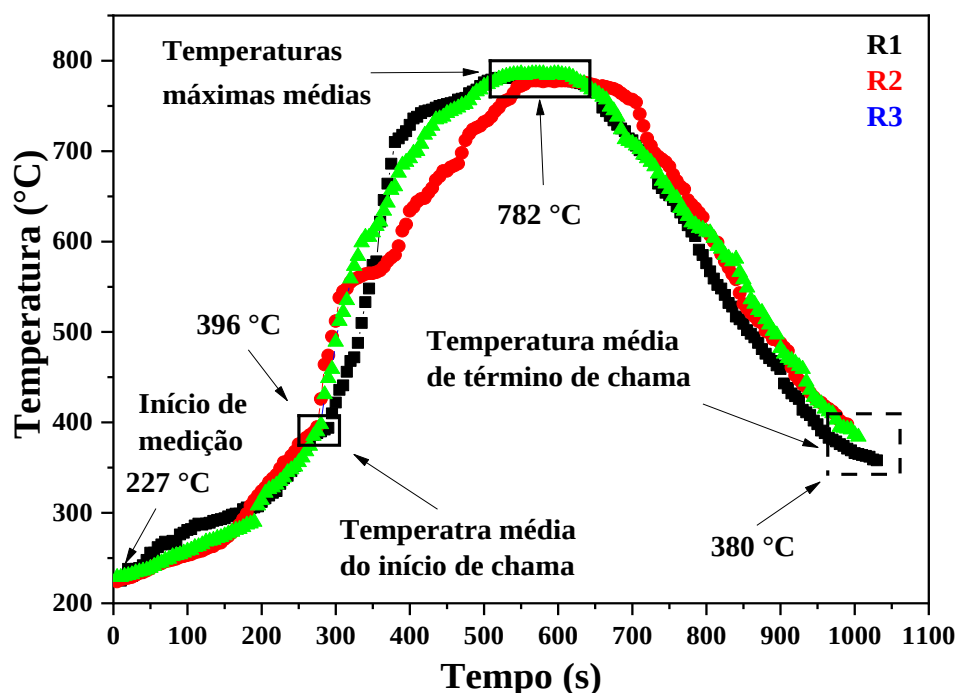


Figura 12. Temperatura em função do tempo da reação de combustão para obtenção da amostra sintetizada em triplicata.

Verifica-se para a reação R1 que nos primeiros segundos ocorreu uma oscilação crescente na temperatura até os 290 s, atingido valor de temperatura de 396 °C. A partir deste tempo, observa-se uma subida brusca da temperatura atingindo o valor máximo de 782 °C em aproximadamente 600 segundos de reação, permanecendo 75 s em temperatura máxima. Seguidamente a temperatura cai até cessar a chama em 1030 s ($T = 380$ °C). Então, calculando-se pelo gráfico o tempo total de reação de 740 s (equivalente a 12,33 min), considerando-se o momento que inicia a chama em 290 s e o momento em que ela cessa em 1030 s (17,17 min).

Para a reação R2, observa-se também uma oscilação crescente na temperatura até 275 s de reação, onde foi marcada uma temperatura de 395 °C. Logo após ocorreu uma subida brusca na temperatura, atingindo o valor máximo de 778 °C em 594 s (9,9 min) de reação, mantendo-se praticamente constante por aproximadamente 65 s. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 990 s ($T = 398$ °C). Então, com os dados relatados, obteve-se uma chama de 715 s (aproximadamente 11,92 min) em uma reação que durou 990 s (16,5 min). Na reação R3, observou-se que a temperatura seguiu praticamente o mesmo comportamento inicial das demais reações, em que ocorreu um crescimento oscilante até 280 s ($T = 398$ °C), seguida por uma subida brusca da temperatura até atingir o pico máximo de 786 °C em um intervalo de 578 s (9,6 min), onde permaneceu por 55 s nessa mesma temperatura. Em seguida houve uma queda da temperatura até cessar a chama em 1005 s ($T = 384$ °C). O tempo de chama foi de 725 s (aproximadamente 12,08 min) em uma reação que durou 1005 s (16,75 min).

Portanto, os resultados obtidos com as aferições do tempo e da temperatura durante as sínteses, comprovam a eficiência do processo da reação de combustão para obtenção de ZrO_2 , de forma rápida, simples e em temperaturas inferiores a 790 °C. Na Figura 13 estão ilustradas algumas fotos da síntese por reação de combustão.

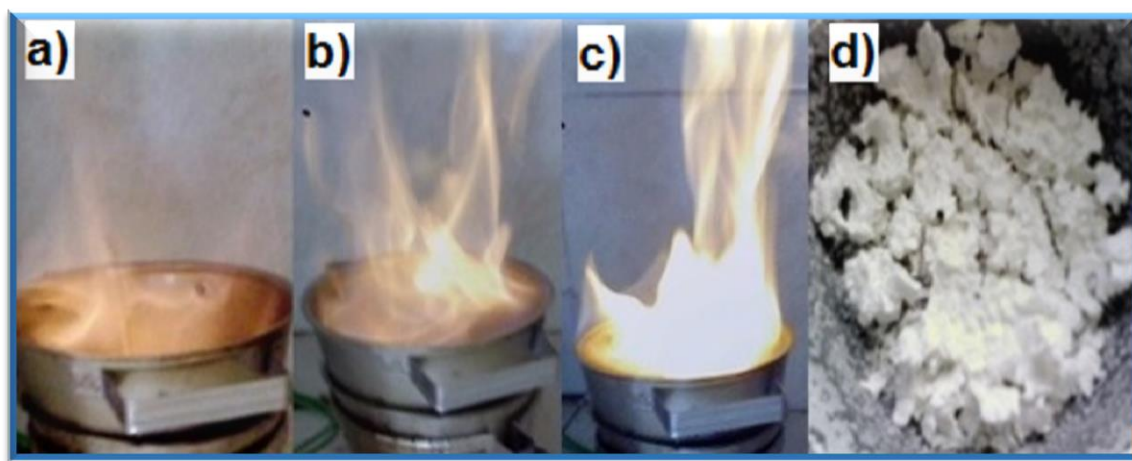


Figura 13. Fotografias: (a, b, c) coloração e intensidade da chama experimental de combustão na reação para se obter a amostra sintetizada e (d) produto final obtido.

Pode-se observar uma variação na tonalidade da cor da chama, em que esta variou de um amarelo alaranjado escuro, (Figura 13a), até um amarelo mais esbranquiçado, quando a chama se tornou mais intensa, conforme pode ser observado na Figura 13c. Essa variação na tonalidade da chama é baseada no efeito de que quando uma quantidade de energia em forma de calor é fornecida a um determinado elemento químico, parte dos elétrons presentes na última camada de valência de um átomo acaba retendo esta energia, passando assim para outra camada mais externa em um estado mais excitado. O retorno desses elétrons para camada de origem acaba liberando uma radiação em forma de energia, liberando um clarão nas chamas de combustão.

Quando os elétrons liberam a energia recebida, isto origina um comprimento de onda na faixa do espectro de cores magnéticas e que é visível ao olho nu. Tomando como base esses espectros de cores, verifica-se que a energia varia inversamente proporcional ao comprimento de onda, de modo que no intervalo de 577 a 597 nm tem-se uma cor amarela, e no intervalo de 597 a 622 nm se observa uma cor alaranjada (Hamblin e Huang, 2013). Segundo Stanffer, Dolan e Newman (2007) quando estudaram a análise de resíduos do fogo, reportaram que a cor laranja, mais escura, da chama está relacionada à queima de partículas de carbono, resultante de uma combustão incompleta. Já a cor laranja brilhante, ocorre quando a quantidade de oxigênio é ligeiramente reduzida no processo de combustão, acarretando assim uma redução de fuligem quase inexistente.

Na Tabela 5 encontram-se as características observadas durante as reações em triplicata da síntese de combustão, tais como, a cor da chama, o tempo da chama (tch), a temperatura máxima da chama (Tmax), o tempo total da reação (tr), presença de gás, aspecto e cor do produto produzido. Os valores reportam a média dos parâmetros obtidos nas três reações.

Tabela 5. Cor, tempo e temperatura de reação e aspecto da amostra de ZrO_2 sintetizada.

Caraterísticas observadas e medidas durante a reação de combustão	
Cor da chama	Amarela
tch	727 s ou 12,12 min
Tmax	782 °C
tr	1008 s ou 16,80 min
Gás	Visivelmente quase inexistente
Aspecto do produto	Flocos
Cor do gás	Branco

4.2 Caracterizações

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 14 estão apresentados os difratogramas de raios X para as amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA). Pode-se observar que a amostra apresenta a formação da fase majoritária monoclinica (ficha JCPDF 65-2357) com traços da fase tetragonal (ficha JCPDF 79-1769), com tamanho de cristalito 25,35 nm e cristalinidade 77,6 %. A amostra sintetizada evidenciou a fase tetragonal como majoritária e a fase monoclinica como secundária, com tamanho de cristalito 17,79 nm e cristalinidade 76,6 %. Através da mesma Figura é possível observar as mesmas fases da ZrO_2 sintetizada nas amostras sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA), variando apenas a intensidade de alguns picos de forma pouco perceptível. A amostra ZrO_2 -IFM expôs tamanho de cristalito 24,92 nm e cristalinidade 76,20 %, a amostra ZrO_2 -IMA obteve tamanho de cristalito 25,56 nm e cristalinidade 77,30 %.

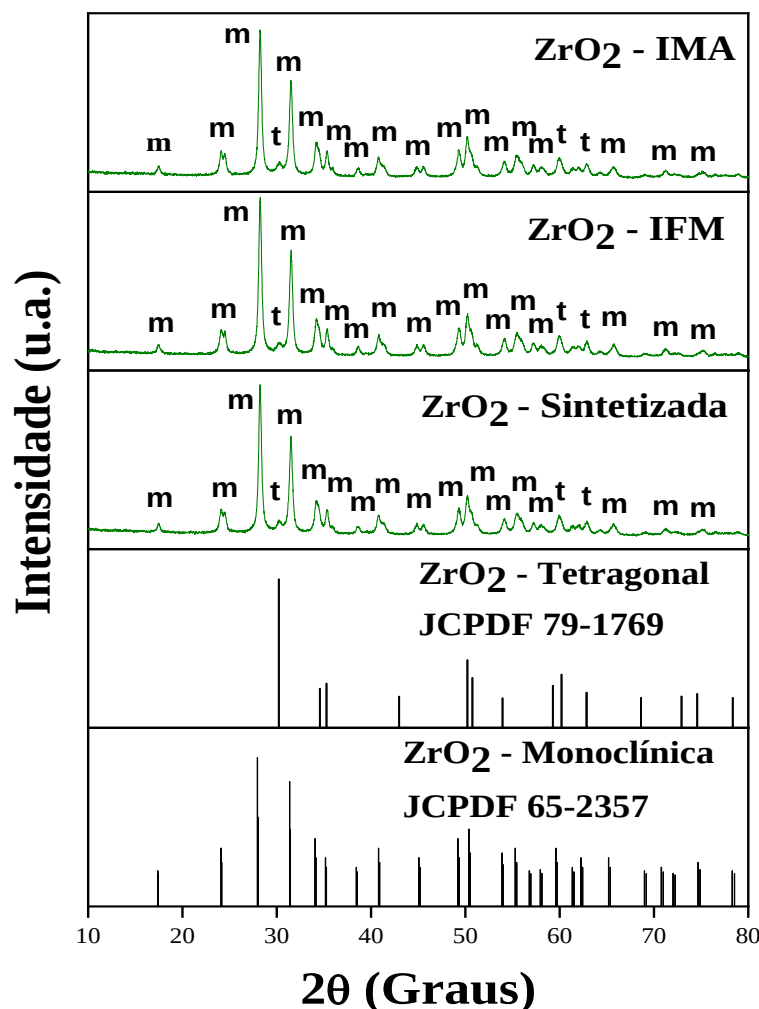


Figura 14. DRX das amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA).

A baixa variação nos tamanhos de cristalitos, se comparados com a amostra sintetizada de ZrO_2 (após os métodos de sulfatação mencionados) pode está relacionado com a substituição do íon SO_3 na estrutura da zircônia, ao qual pode ter impedido que ocorresse variações significativas no tamanho dos cristalitos e consequentemente a cristalinidade. Ressaltando que a cristalinidade e o tamanho médio de cristalito foram calculados a partir dos difratogramas de raios X da Figura em questão para família de planos $\{-111\}$.

4.2.2 Distribuição Granulométrica (DG)

Os histogramas e as curvas de distribuições granulométricas das amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) estão apresentados na Figura 15. A faixa de distribuição se estendeu de 5 nm até aproximadamente 600 nm. Nessa faixa de distribuição observou-se que ocorreu uma variação no diâmetro do tamanho das partículas, quando tomado como referência a amostra antes e após sulfatação com o íon sulfato.

As amostras apresentam aglomerados de partículas com distribuição larga, monomodal e assimétrica, sendo que as amostras sulfatadas apresentaram aglomerados de partículas com distribuições semelhantes (sendo a ZC-IMA notoriamente mais estreita) e intensidade dos picos notoriamente mais elevados de modo crescente, quando comparado às amostras sem a presença do íon sulfato.

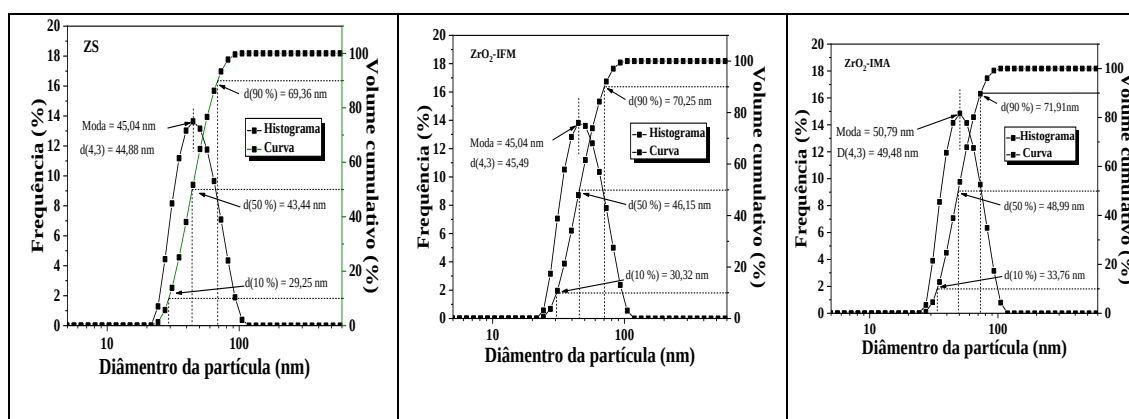


Figura 15. Histograma e curva de distribuição granulométrica para as amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA).

Na Tabela 6 estão reportados os valores centrais dos gráficos da Figura 15, a exemplo da média da distribuição do tamanho de partículas pelo seu volume $d(4,3)$, a mediana $d(50\%)$ e a moda para distribuições simétricas. De acordo com os resultados foi obtido êxito na seleção do dispersante, pois todos os valores centrais da média $d(4,3)$, mediana $d(50\%)$ e moda, foram muito próximos, evidenciando uma assimetria de pequena intensidade, o que não comprometeu o resultado das análises. Observa-se que ocorreu um crescimento médio no tamanho das partículas de 5,87% para a amostra ZrO_2 -IFM e 11,33 % para a amostra ZrO_2 -IMA, o que pode estar relacionado ao íon sulfato impregnado na superfície das amostras sulfatadas. Este aumento no tamanho das partículas também foi observado por Silva et al. (2017) quando impregnaram o íon sulfato na superfície das amostras em análise durante o estudo.

Tabela 6. Amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA), apresentando valores de diâmetro a 10%, 50%, 90%, $d(4,3)$, mediana e moda.

Amostras analisadas	$d(10 \%)$ nm	$d(50 \%)$ nm	$d(90 \%)$ nm	$d(4,3)$ nm	Moda nm
ZrO_2 sintetizada	29,25	43,44	69,36	44,88	45,06
ZrO_2 -IFM	30,32	46,15	70,25	45,48	45,61
ZrO_2 -IMA	33,76	48,99	71,91	49,48	50,79

4.2.3 Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

Na Tabela 7 estão apresentados os percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) com íon sulfato na superfície das zircônias.

Tabela 7. Valores dos percentuais de óxidos presentes nas amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA).

Amostra	ZrO_2 (%)	SO_3 (%)	SiO_2 (%)	HFO_2 (%)
ZrO_2	98,87	-	0,51	0,62
ZrO_2 -IFM	93,42	5,42	0,53	0,63
ZrO_2 -IMA	91,54	6,58	1,21	0,67

Os resultados mostram valores diferenciados na percentagem do óxido sulfúrico (SO_3), conforme é possível perceber através dos resultados dos ensaios de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva. Essa presença nas amostras (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) foi devido ao adensamento com 30% de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nas zircônias, visando aumentar a acidez do catalisador, o que está em concordância com a Tabela 10, já que os métodos de impregnações foram favoráveis, sendo o método de impregnação por moinho atritor o mais eficiente, possibilitando um percentual maior de eficiência (17,63%) do íon sulfato na superfície da zircônia. Os demais óxidos SiO_2 e HFO_2 podem ser provenientes do próprio processo de obtenção de cada ZrO_2 sintetizada ou manuseio durante o processo de análise.

4.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de bancada foram executados por meio do processo de esterificação do óleo de algodão via rota etílica para as amostras de ZrO_2 sintetizadas e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA) com a finalidade de avaliar o desempenho catalítico, antes e pós sulfatação. Na Figura 16 estão ilustrados os resultados alcançados mediante a utilização das amostras estudadas como catalisadores na reação de esterificação com o óleo de algodão, a reação foi num tempo reacional de 3 horas e em temperatura de 180 °C.

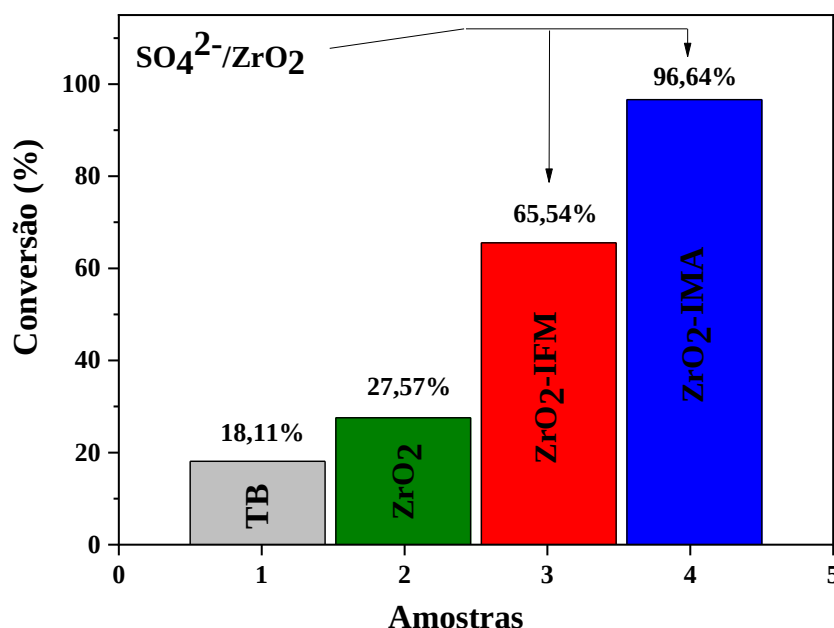


Figura 16. Resultados dos testes catalíticos alcançados com o uso das amostras de ZrO_2 sintetizada e sulfatadas (ZrO_2 -IFM e ZrO_2 -IMA).

De acordo com a Figura 16, pode-se observar que as amostras apresentaram elevação na conversão de ésteres, quando comparado com o valor de conversão obtido para o teste em branco (TB) (18,11%), ou seja, para o teste sem a presença do catalisador sintetizado, pós-reação de esterificação do ácido oleico com o álcool etílico. O catalisador ZrO_2 sintetizado, sem sulfatação, apresentou um nível de conversão de 27,57%. As zircônias sulfatadas apresentaram desempenho bastante favorável, atingindo percentuais nas conversões de ésteres de 65,54% para a ZrO_2 -IFM e de 96,64% para a ZrO_2 -IMA. Os teores de ésteres mais elevados das amostras sulfatadas são devido ao aumento do íon SO_3 na superfície das amostras. Segundo Silva et al. (2017) o aumento dos teores de ésteres, estão relacionados às fases da zircônia e ao aumento do teor do íon sulfato impregnado na superfície da zircônia, o que torna o catalisador mais eficiente (superácido). O método de impregnação através do moinho atritor, ocasionou um aumento do índice de éster de 32,18%, quando comparado ao método da impregnação física manual.

4. CONCLUSÕES

- O método de síntese por reação de combustão foi bastante eficaz para obtenção da ZrO_2 sintetizada, de maneira rápida e econômica. Os processos de sulfatação foram bastante eficazes, onde foi possível identificar o melhor método de impregnação do íon sulfato na superfície das ZrO_2 , sendo o método de impregnação por moinho atritor o que mais favoreceu para se obter amostras com percentuais de íons sulfatos mais favoráveis sobre a superfície do catalisador, sendo 17,63% mais eficaz que o método de impregnação manual.
- As duas amostras sulfatadas apresentaram excelentes resultados, no entanto, a amostra ZrO_2 -IMA apresentou o melhor desempenho catalítico, ou seja, uma conversão de ésteres de 96,64% contra 65,54% da amostra ZrO_2 -IFM, superando em 32,18% de eficiência sobre a impregnada por dispersão física manual. O percentual obtido com a amostra ZrO_2 -IMA, superou a meta de 96,5% de ésteres exigidos pela Agência Nacional de Petrólio, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP.

REFERÊNCIAS

- Andrade, A. Projeções do agronegócio, 4ª edição. Ministerio da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Brasília/DF, 2013.
- Añez, R.; Sierraalta, A.; Martorell, G.; Sautet., P. Stabilization of the (110) tetragonal zirconia surface by hydroxyl chemical transformation. *Surface Science*, v. 603, n. 16, p. 2526-2531, 2009.
- Aranda, D. A. G.; Santos, R. T. P.; Tapanes, N. C. O.; Ramos, A. L. D.; Antunes, O. C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters*, v. 122, n. 1-2, p. 20-25, 2008.
- ASTM. D445 - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). EUA, 2006. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D445.htm>>.
- Berrones, B.; Camas, K.; Ramírez, E.; Pérez, A.; Eapen, D.; Sebastian, P. J. Synthesis and Performance of Sulfated Zirconia Catalyst in Esterification of Oleic Acid. *Journal of New*

Materials for Electrochemical Systems, v. 104, p. 99-104, 2014.

Boudjennad, E.; Chafi, Z.; Ouafek, N.; Ouhenia, S.; Keghouche, N.; Minot, C. Experimental and theoretical study of the Ni-(m-ZrO₂) interaction. *Surface Science*, v. 606, n. 15-16, p. 1208-1214, 2012.

Brum, S. S.; Santos, V. C.; Destro, P.; Guerreiro, M. S. Esterificação de ácidos graxos utilizando zircônia sulfatada e compósitos carvão ativado/zircônia sulfatada como catalisadores. *Química Nova*, v. 34, n. 9, p. 1511-1516, 2011.

Cidreira, J. O.; Mecêdo, R. R.; Raquel, F. C.; Cruz, R. S. Catalisadores ácidos baseados na simples modificação da quitosana para a esterificação do ácido oleico. *Revista Matéria*, v. 23, n. 4, p. 1-15, 2018.

Chevalier, J.; Gremillard, L.; Virkar, A. V.; Clarke, D. V. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, n. 9, p. 1901-1920, 2009.

Chung, K. H.; Park, B. G. Esterification of oleic acid in soybean oil in zeolite catalyst with different acidity. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 15, p. 388-392, 2009.

Costa, A. C. F. M.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. Ferritas Ni-Zn: síntese por reação de combustão e sinterização. *Cerâmica*, v. 49, n. 311, p. 133-140, 2003.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R. Combustion synthesis processing of nanoceramics. In: Handbook of nanoceramics and their based nanodevices (Synthesis and Processing. *American Scientific Publishers*, v. 1, p. 375-392, 2009.

Costa, A.C.F.M.; Kiminami, R.H.G.A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista Propriedade Industrial*, nº BR 10 2012 002181-3 (2012).

Dabdoub, M. J.; Bronzel, J. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 776-792, 2009.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A.B.; Pontes, J.R.M.; Freitas, N.L.; Fernandes, P.C.R.; Costa, A.C.F.M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Costa, A. C. F. M. Escala piloto de produção da Nanoferrita Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄: Avaliação da reprodutibilidade para aplicação como catalisador nanomagnético na obtenção de biodiesel. In: Andrade, D. E. *Petróleo e Outros Combustíveis*. 1a edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, cap. 25, p. 156-185, 2019.

Dantas, J.; Morais, J. R. F.; Vieira, G. J. L.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L. Estudo da Síntese de Bioquerosene a partir de Ésteres de Óleos e Gorduras Residuais: Esterificação via Metanólise com Nanocatalisador de Mo suportado em Al₂O₃. In: *Congresso da Rede Brasileira de Bioquerosene e Hidrocarbonetos Renováveis para Aviação (RBQAV)*, Natal/RN, p. 01-041, 2019.

- Dantas, D. C. P.; Napoleão, D. C.; Filho, J. G. A.; Barbosa, C. M. B. M.; Benachour, M.; Silva, V. L. Modelagem Cinética da Hidrogenação de Óleo de Soja Visando a Produção de Biocombustível. *Scientia Plena*, v. 10, p. 1-8, 2014.
- Delai, J. M.; Santos, R. F.; Santos, M. A.; Anzoategui, R.; Carmo, E. R. Biodiesel: uma análise da produção no Brasil. *Acta Iguazu*, v. 3, p. 109-123, 2014.
- Demirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 1, p. 14-34, 2009.
- Deshmane, V. G.; Adewuyi, Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): Effects of different process parameters. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 148, n. 1, p. 88-100, 2012.
- Di Serio, M.; Ledda, M.; Gozzolino, M.; Minutillo, G.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 9, p. 3009-3014, 2006.
- Diniz, V. C. S.; Silveira, J. E. R.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Influência do teor de Zn^{2+} nas características morfológicas e magnéticas de ferritas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizados em grande escala por reação de combustão. *Cerâmica*, v. 63, p. 210-215, 2017.
- Embrapa Algodão. Cultivo do algodão colorido orgânico na Região Semi-árida do Nordeste Brasileiro. Documento 204, Campina Grande-PB, 2008.
- Fang, D.; Liu, S.; Luo, Z.; Xiong, C.; Xu, W. Facile fabrication of freestanding through-hole ZrO_2 nanotube membranes via two-step anodization methods. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 17, p. 6217-6223, 2012.
- Fátima, B.; Pinheiro, S.; Maia, S. G. Biodiesel: uma nova fonte de energia obtida pela reciclagem de óleos residuais. *Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v. 1, p. 417-426, 2010.
- Feder, A.; Alcalá, J.; Lanes, L.; Anglada, M. Microstructure, mechanical properties and stability of nitrided Y-TZP. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 15, p. 2955-2962, 2003.
- Flexor, G. Políticas Públicas, atores e regras: uma perspectiva neoinstitucionalista da dinâmica do Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. *Desenvolvimento em Debate*, v. 1, n. 2, p. 24-45, 2010.
- Freitas, N. L.; Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Costa, T. K. O.; Ferreira, A. C. F.; J. R. F. Moraes. Síntese de catalisadores de níquel suportado em alumina por via úmida. *Engenharia no Século XXI*, v. 7, 1ª edição, Belo Horizonte-MG: Poisson, cap. 14, p. 120-128, 2019.
- Gao, S.; Chen, X.; Wang, H. M.; Jiansong, W.; Zhongbiao, L.; Yue, Y. X. Ceria supported on sulfated zirconia as a superacid catalyst for selective catalytic reduction of NO with NH_3 . *Journal of colloid and interface science*, v. 394, n. 15, p. 515-21, 2013.
- Grzebielucka, E. C.; Chinelatto, A. S. A.; Tebcherani, S. M.; Chinellatto, A. L. Synthesis and sintering of Y_2O_3 -doped ZrO_2 powders using two Pechini-type gel routes. *Ceramics International*, v. 36, n. 5, p. 1737-1742, 2010.

- Hamblin, M. R.; Huang, Y. Y. *Handbook of Photomedicine*. CRC Press Taylor & Francis, 2013. ISBN 978-1-4398-8469-0.
- Heshmatpour, F.; Aghakhanpour, R. B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives. *Powder Technology*, v. 205, n. 1-3, p. 193-200, 2011.
- Huaping, Z.; Zongbin, W. U.; Yuanxiong, C.; Ping, Z.; Shijie, D.; Xiaohua, L.; Zongqiang, M. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 27, n. 5, p. 391-396, 2006.
- Instituto Adolfo Lutz. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4a. ed. São Paulo/SP, Brasil: *Instituto Adolfo Lutz*, p. 1020, 2008.
- Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- Kansedo, J.; Lee, K. T. Transesterification of palm oil and crude sea mango (*Cerbera odollam*) oil: The active role of simplified sulfated zirconia catalyst. *Biomass and Bioenergy*, v. 40, p. 96-104, 2012.
- Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 9, p. 3439-3443, 2008.
- Khatri, C.; Mishra, M. K.; Rani, A. Synthesis and characterization of fly ash supported sulfated zirconia catalyst for benzylolation reactions. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 10, p. 1288-1295, 2010.
- Lam, M. K.; Lee, K. T. Mixed methanol-ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for $\text{SO}_4^{2-}/\text{SnO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst. *Fuel Processing Technology*, v. 92, n. 8, p. 1639-1645, 2011.
- Lauxen, L. R.; Villela, F. A.; Soares, R. C. Desempenho fisiológico de sementes de algodoeiro tratadas com tiametoxam 1. *Revista Brasileira de Sementes*, v. 32, n. 3, p. 61-68, 2010.
- Leal, E.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L.; Lira, H. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Gama, L. NiAl_2O_4 catalysts prepared by combustion reaction using glycine as fuel. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 9, p. 1409-1413, 2011.
- Leclercq, L.; Fitels, A.; Moreau, C. Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 78, n. 11, p. 1161-1165, 2001.
- Lisboa, F. S. Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etólica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel. 2010. 86f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais), Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- Liu, Y.-T.; Lee, T.-M.; Lui, T.-S. Enhanced osteoblastic cell response on zirconia by bio-inspired surface modification. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 106, p. 37-45, 2013.
- Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G. J.; Xunhua, M. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 331, n. 1, p. 138-148, 2007.

- Lopez, D.; Goodwinjr, J.; Bruce, D. Transesterification of triacetin with methanol on Nafion® acid resins. *Journal of Catalysis*, v. 245, n. 2, p. 381-391, 2007.
- Masharuddin, S. M. S.; Karim, Z. A. A.; Said, M. A. M.; Amran, N. H.; Ismael, M. A. The evolution of a single droplet water-in-palm oil derived biodiesel emulsion leading to micro-explosion. *Alexandria Engineering Journal*, v. 61, p. 541-547, n. 1, 2022.
- Menezes, R. S. C.; Lima, J. P. R.; Sampaio, E. V. S. B.; Freitas, A. D. S.; Lopes, G. M. B.; Silveira, H. L. F.; Mendes, L. N.; Garrido, M. S.; Ferreira, M. O.; Wanderley, M. B.; Silveira, S. K. Produção de óleos vegetais em Pernambuco para conversão em biodiesel. Livro, ed. Universitária UFPE, 2011. ISBN 978-85-7315-888-5.
- Morales, I. J.; Tejero, M. A. R.; García, P. B; González, S.; Torres, P. M.; López, A. J. Preparation of stable sulfated zirconia by thermal activation from a zirconium doped mesoporous MCM-41 silica: Application to the esterification of oleic acid with methanol. *Fuel Processing Technology*, v. 97, p. 65-70, 2012.
- Noda, L. K.; Almeida, R. M.; Probst, L. F. D.; Gonçalves, N. S. Characterization of sulfated TiO_2 prepared by the sol-gel method and its catalytic activity in the n-hexane isomerization reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 225, n. 1, p. 39-46, 2005.
- Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molná, Á.; Sommar. *Journal Superacid Chemistry*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- Oliveira, H. R.; Leal, J. E. C. Abreu, Y. V. Biodiesel no Brasil em Três Hiatos: Selo Combustível Social, Empresas e Leilões. Uemed.net ed. [s.l.] Uemed.net, 2012. ISBN: 9788415774013.
- Ramos, L. P.; Silva, F. R.; Mangrich, A. S.; Cordeiro, C. S. Biodiesel Production Technologies. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- Rodrigues, A. C. C. Policy, regulation, development and future of biodiesel industry in Brazil. *Cleaner Engineering and Technology*, v. 4, p. 100197, 2021,
- Royo, J. Algodão contribui para 5% do biodiesel brasileiro, 2010. Portal Dia de Campo, Pacotes Tecnológicos. Acessado em 24 de agosto de 2017. Disponível em: www.diadecampo.com.br/zpublisher/materias/Materia.asp?secao=Pacotes%20Tecnol%F3goc os&id=21674.
- Sanchez, F.; Vasudevan, P. T. Enzyme catalyzed production of biodiesel from olive oil. *Applied biochemistry and biotechnology*, v. 135, n. 1, p. 1-14, 2006.
- Schirmer, W. N.; Ribeiro, C. B. Panorama dos combustíveis e biocombustíveis no Brasil e as emissões gasosas decorrentes do uso da gasolina/etanol. *Biofix Scientific Journal*, v. 2, p. 16 - 22, 2017.
- Sekar, M. M. A.; Halliyar, A. Low-Temperature Synthesis , Characterization, and Properties of Lead-Based Ferroelectric Niobates. *Journal American Ceramic Society*, v. 88, p. 380-388, 1998.
- Silva, F. N.; Moura, T. F. B.; Silva, A. S.; Pallone, E. M. J. A.; Costa, A. C. F. M. Preparação e caracterização de catalisadores ácidos de zircônia sulfatada para aplicação na esterificação do óleo de algodão. *Cerâmica*, v. 63, p. 402-412, 2017.

Silva, F. N.; Dantas, J.; Silva, A. S.; Pallone, E. M. J. A.; Costa, A. C. F. M. Synthesis and Sulfating of the ZrO_2 for Obtaining of a Catalyst in Order to Future Use in Esterification for Biodiesel Production. *Materials Science Forum*, v. 820, p. 102-106, 2015.

Silva, F. N.; Dantas, J.; Cunha, R. B. J.; Pallone, E. M. J. A.; Costa, A. C. F. M. Análise comparativa da estrutura e morfologia de uma zircônia sintetizada por reação de combustão com uma zircônia comercial. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos – REMAP*, v. 1, p. 51-54, 2013.

Silva, F. N.; Dantas, J.; Silva, A. S.; Pallone, E. M. J. A.; Costa, A. C. F. M. Calcination Influence on the Structure and Morphology of Zirconia Synthesized by Combustion Reaction. *Materials Science Forum*, v. 775-776, p. 189-194, 2014.

Silva, A. S. Avaliação de catalisadores de NiO e MoO_3 , suportados em MCM-41, na obtenção de biodiesel de óleo de algodão. 2011. 121f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande-UFCG, Campina Grande-Paraíba.

Conab - Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra Brasileira de grãos, sétimo levantamento, v. 6, p. 1-119, 2019. ISSN: 2318-6852. Disponível em: <https://www.ampa.com.br/arquivos/conab/11042019110148.pdf>.

Thompson, J. Y.; Stoner, B. R.; Piascik, J. R.; Smith, R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dental Materials*, v. 27, n. 1, p. 71-82, 2011.

Stanffer, E.; Dolan, J. A.; Newman, R. Fire Debris Analysis. *Academic Press*, 2007. ISBN: 978-0-12-663971-1.

Trubelja, M. P.; Potter, D.; Helble, J. J. Effect of process conditions on phase mixtures of sol-gel-synthesized nanoscale orthorhombic, tetragonal, and monoclinic zirconia. *Journal of Materials Science*, v. 45, n. 16, p. 4480-4489, 2010.

Vainsencher, S. A. Algodão, pesquisadora da Fundação Joaquim Nabuco, Biblioteca Blanche Knopf, Recife, 2009. Acessado na web em 16/08/2017. http://basilio.fundaj.gov.br/pesquisaescolar/index.php?option=com_content&view=article&id=361&Itemid=180.

Vieira, S. S. Produção de biodiesel via esterificação de ácidos graxos livres utilizando catalisadores heterogêneos ácidos. 2011. 117f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica), Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. Universidade Federal de Lavras, Lavras/MG.

Yan, S.; Di Maggio, C.; Mohan, S.; Kim, M.; Salley, S. O.; Simon, N. G.; K. Y. Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, v. 53, n. 11-12, p. 721-736, 2010.

Zhang, J.; Yang, R.; Yan, Y. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, v. 89, n. 10, p. 2939-2944, 2010.

Zhang, Y.; Stangle, G. C. Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process. *Journal of Materials Research*, v. 9, n. 08, p. 1997-2004, 1994.

Zhu, B.; Liu, C. M.; Ming, B. L. V.; Chen, X. R.; Zhu, J.; Ji, G. F. Structures, phase transition, elastic properties of SnO_2 from first-principles analysis. *Physica B: Condensed Matter*, v. 406, n. 18, p. 3508-3513, 2011.

Capítulo 7

SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDO FERROSO PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Alex Cavalcante Feitosa

Adriano Lima da Silva

Joelda Dantas

Francisco Nilson da Silva

Ana Flávia Félix Farias

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: O aquecimento global e outros problemas ambientais têm despertado o interesse pelo desenvolvimento de combustíveis limpos e renováveis. Dentro desse contexto, o biodiesel tem sido largamente estudado, novas rotas, catalisadores empregados, matérias-primas, processos, entre outros. O desenvolvimento de catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel tem tido grande interesse mundial por inúmeros fatores ambientais, econômicos. Contudo, a conversão alcançada por sistemas heterogêneos é inferior aos sistemas homogêneos. Assim, para o presente capítulo foram sintetizadas, por reação de combustão, amostras de hematita na finalidade de utilização como catalisadores heterogêneos a base de óxido ferroso para produzir biodiesel pelos processos de transesterificação e esterificação. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise textural (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TG) e medidas magnéticas (VSM). As amostras de hematita como catalisadores foram submetidos às reações de transesterificação do óleo de soja e esterificação do ácido oleico, com variação da razão molar. A síntese por reação de combustão foi monitorada quanto ao tempo e temperatura alcançados. A reação por combustão foi efetiva no consumo dos reagentes, mostrando-se reprodutível, prática e rápida, para sintetizar catalisadores nanoestruturados magnéticos com possibilidade de produção de pós em escala industrial. A hematita enquanto catalisador foi efetiva na transesterificação alcançando uma conversão de cerca de 85% em ésteres metílicos (biodiesel) com o aumento da razão molar de 1:6 para 1:20. No processo de esterificação utilizando parâmetros brandos de reação, a maior conversão alcançada foi de 70% quando se aumentou a razão molar de 1:4 para 1:12, desse modo, fica evidente a grande influência exercida pela variação da razão molar óleo:álcool nos resultados catalíticos, como ainda o catalisador obtido mostra uma promissora aplicação industrial na produção de biodiesel.

Palavras-chave: Óxido ferroso, hematita, catalisador magnético, biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

Inúmeros são os fatores que impulsionam a pesquisa pelo desenvolvimento de novas fontes de energia e/ou aperfeiçoamento das fontes energéticas existentes. As elevações no preço do petróleo, a disponibilidade limitada das reservas de petróleo existentes, a necessidade de flexibilizar a matriz energética, a necessidade da inserção de fontes renováveis e as preocupações com as questões ambientais são apenas algumas das questões de relevância na pesquisa pelo desenvolvimento de fontes energéticas.

O desenvolvimento dos biocombustíveis surgiu como uma alternativa viável para minimizar os problemas supracitados. A pesquisa e o aperfeiçoamento das gerações de biocombustíveis evidenciaram a possibilidade da produção de uma fonte de energia ambientalmente correta, sustentável e que torna as dependências do petróleo cada vez menores. O biodiesel destaca-se entre os biocombustíveis mais promissores uma vez que pode ser produzido a partir de óleos comestíveis, óleos não-comestíveis e ainda microalgas que rendem cerca de 300 vezes mais biodiesel que oleaginosas (Alam, Mobin e Chowdhury, 2015). Outro fator que agrega valor ambiental ao biodiesel é a possibilidade do uso de matérias-primas que durante a fase de plantio funcionam como absorvedoras de carbono da atmosfera (Ghorbani et al., 2014).

Recentemente a literatura científica mostra que o interesse pelo desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos (catalisadores) para a produção de biodiesel tem crescido consideravelmente. Dentro desse contexto os catalisadores a base de ferro têm apresentado significativos resultados em processos catalíticos distintos, desta maneira podem vir a ser uma alternativa promissora para a síntese de biodiesel. Estruturas cerâmicas ferrosas do tipo espinélio têm tido vasta aplicação em diversos processos, tais como processo de ozonização da fenacetina, inclusive apresentando bom desempenho em sua reutilização (Qi, Xu e Chu, 2015), oxidação aeróbica de benzoínas, apresentando elevados rendimentos (Shaikh et al., 2015), processo de carbonilação oxidativa de fenóis (Zhang et al., 2015). As hematitas são outros compostos cerâmicos a base de ferro que têm sido bastante investigadas na pesquisa científica. No estudo de Cuong et al. (2014) mostraram que a hematita apresentou conversões de até 100% em processos de benzilação de aromáticos, além de características morfológicas desejadas para tal processo.

Embora a catálise heterogênea na produção de biodiesel e todos seus processos envolvidos estejam bem amadurecidos, os sistemas catalíticos heterogêneos apresentam conversões em biodiesel satisfatórias, no entanto, necessitam de condições mais severas de reações, ao contrário de catalisadores homogêneos que dentro de condições brandas apresentam rendimentos elevados, além de serem materiais de preço acessível. Todavia, muitos inconvenientes associados ao uso dos catalisadores homogêneos os tornam complicados do ponto de vista de processo e ambiental. Assim, crescem as buscas pela descoberta de sistemas catalíticos heterogêneos que apresentem conversões tão satisfatórias quanto os homogêneos, ao tempo em que sejam economicamente viáveis, práticos e de fácil obtenção.

Em vista disso, neste presente capítulo é apresentada a síntese de um catalisador a base de óxido ferroso para a produção de biodiesel pelas rotas de transesterificação e esterificação metílica, a partir do óleo de soja e ácido oleico, respectivamente. Os catalisadores foram produzidos pelo processo de reação de combustão em solução, processo rápido, fácil, economicamente viável e que permite a produção de materiais nanoestruturados com características estruturais e morfológicas desejadas, além de permitir a produção em larga escala.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biocombustíveis

Nas últimas décadas fatores como aquecimento global, associados à preocupação com a geração de energia e promoção de novas tecnologias ambientalmente sustentáveis, tem sido pauta recorrente na comunidade científica mundial e sociedade civil organizada. A geração de gases promotores do chamado “efeito estufa” tais como o gás carbônico (CO_2), oriundos da queima de combustíveis de origem fóssil, é uma das grandes preocupações dos ambientalistas. Dados oficiais da “*International Energy Agency*” (IEA) mostram que no ano 2014 o uso de combustíveis de origem fóssil foi responsável por gerar cerca de 32,4 bilhões de toneladas de CO_2 para atmosfera, desse total cerca de 34% oriundos do diesel, 46% do carvão e 19% da gasolina (IEA, 2016). Assim, em vista desse contexto, a pesquisa científica nas diversas áreas de atuação teve um fomento especial no sentido do desenvolvimento de fontes de energia sustentáveis e ambientalmente viáveis, como a exemplo dos biocombustíveis.

Biocombustíveis são derivados de biomassa renovável que podem substituir, parcial ou totalmente, combustíveis derivados de petróleo e gás natural em motores à combustão ou em outro tipo de geração de energia (ANP, 2017). Essencialmente os biocombustíveis são classificados em quatro gerações. A primeira geração de biocombustíveis compreende o uso de oleaginosas comestíveis, culturas alimentares e o uso de processos de esterificação, transesterificação, pirólise e fermentação de açúcares, obtendo-se como biocombustíveis o biodiesel e o etanol. A segunda geração compreende o uso de óleos não-comestíveis, bagaço de cana, óleo de cozinha usado e matérias lignocelulósicas, e o uso de processos de pré-tratamentos físicos, químicos e processos termoquímicos e de fermentação, obtendo-se biocombustíveis como o bioetanol e o biobutanol. A terceira geração compreende o uso de algas como matérias-primas e o uso de processos de cultivo, extração, transesterificação ou fermentação, obtendo-se biocombustíveis como o biodiesel, o bioetanol e o biohidrogênio. A quarta geração compreende o uso de algas e outros micróbios e processos de cultivo e de engenharia metabólica para aprisionamento de carbono, dentre outros, obtendo-se biocombustíveis como o biodiesel, bioetanol, biobutanol e o biohidrogênio (Dutta, Daverey e Lin, 2014).

2.2 Biodiesel

O biodiesel é definido como biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil (ANP, 2017). A produção do biodiesel em geral envolve a reação de uma fonte lipídica, seja gordura, ácidos graxos ou óleos com um álcool de cadeia curta, geralmente metanol ou etanol, e, com ou sem o uso de um catalisador. Dentre os processos de obtenção, neste capítulo é abordado apenas os processos que têm despertado maior interesse na pesquisa científica, a saber, a esterificação e a transesterificação. Além de um novo processo que possibilita a produção de biodiesel isento de glicerina, a interesterificação.

No processo de transesterificação a reação transcorre em três etapas consecutivas, na qual cada álcool reage com triacilglicerídeo, diacilglicerídeo e monoacilglicerídeo gerando um éster (biodiesel) em cada etapa, e glicerol ao final da reação (Likoar e Levec, 2014).

Na reação de transesterificação o processo pode ocorrer com ou sem o uso de um catalisador, mas geralmente em condições brandas de reação, é utilizado um catalisador com intuito de acelerar a reação e maximizar o rendimento, todavia o uso de condições

supercríticas pode dispensar o uso do catalisador. Nesse processo os parâmetros reacionais são severos, utilizando razões molares óleo/álcool de 1:40 - 1:60, temperaturas de 300 - 400°C, sob pressões de até 10 - 17 Mpa, nessas condições, pesquisadores obtêm rendimentos em torno de 90% em biodiesel em poucos minutos sem uso de catalisador algum (Ang et al., 2015). A reação de transesterificação também é relatada na literatura científica como alcóolise, sendo que os termos químicos metanólise e etanólise são comumente empregados quando o álcool utilizado no processo é metanol e etanol, respectivamente (Reyero et al., 2015). Vale salientar que a reação de transesterificação não está condicionada necessariamente ao uso do metanol e etanol, vários outros tipos de álcoois podem ser utilizados na reação, como o isopropanol, butanol, terc-butanol, entre outros. Entretanto, devido às características físico-químicas, o metanol e o etanol são álcoois que apresentam uma cinética de reação favorecida promovendo rendimentos em biodiesel mais satisfatórios (Levec, 2014).

No processo de esterificação, os ácidos graxos reagem com um álcool, gerando um éster e água como produtos. A esterificação é um processo com uma cinética de reação mais simples que a transesterificação, e, dependente dos ácidos graxos envolvidos na reação e do teor de umidade, visto que a água atua como agente inibidor da reação (Zanuttini, Pisarello e Querini, 2014).

A produção de biodiesel no Brasil cresce a cada ano, em 2015 o País produziu 3,93 milhões de m^3 de biodiesel. Esse montante da produção correspondeu a 1,1% do total da matriz energética brasileira, fato que colocou o biodiesel em lugar de destaque do setor energético nacional (ANP, 2017). Até janeiro do ano de 2017 foi contabilizado a existência de 51 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação no País, com este total a capacidade de produção de biodiesel é de 20.930,81 m^3/dia . (ANP, 2017).

Na Figura 1 está ilustrado a evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no País em 2019. Observando, nota-se que as demandas seguem uma ordem crescente de produção, isso com relação a capacidade autorizada, em que o valor nominal de produção nunca é atingido. A linha em vermelho, que representa a produção de biodiesel, apresenta-se sempre rente às barras em verde, as quais representam a demanda compulsória anual de biodiesel. Nota-se que o mês de outubro foi o de maior produção de biodiesel observada durante todo ano em análise.

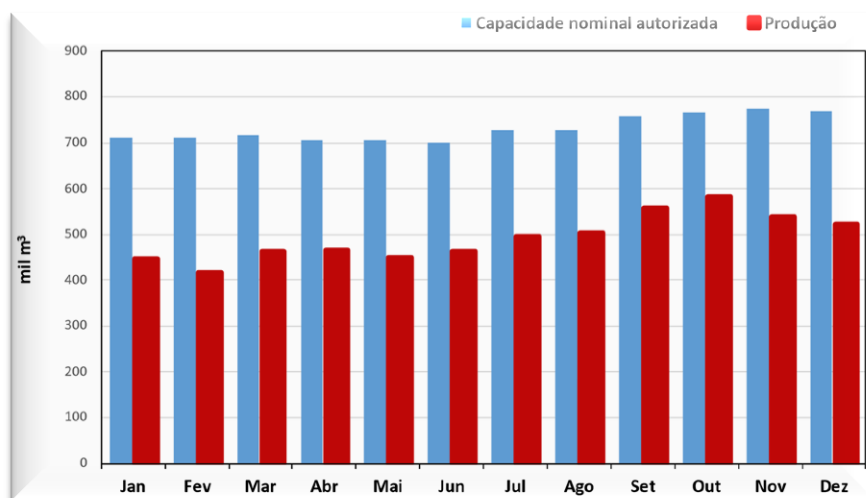


Figura 1. Evolução mensal da produção e da capacidade nominal autorizada pela ANP no País em 2019 (ANP, 2021).

Os dados oficiais da ANP mostram ainda que, embora a região Centro-oeste figure como a maior produtora de biodiesel do País, a demanda de biodiesel nessa região é a quarta da nação, ficando atrás das regiões Sul, Sudeste e Nordeste. As regiões Sul e Centro-oeste são as únicas autossuficientes em biodiesel no tangente a demanda e produção (ANP, 2021). Dentro desse contexto as regiões Nordeste, Norte e Sudeste precisam importar biodiesel para suprir sua demanda interna.

2.2.1 Matérias-primas para Produção de Biodiesel

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) os óleos são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais que podem conter quantidades de outros lipídeos (Anvisa, 2017). Na produção de biodiesel, como supramencionado, o biodiesel é produzido utilizando uma fonte lipídica (ácidos graxos, óleos, gorduras) reagindo com um álcool, quando utilizados os processos de transesterificação (Levec, 2014) e esterificação (Ilgen, 2014), ou reagindo com um éster (acetato alquílico) quando pelo processo de interesterificação (Damme, Bram e Contino, 2014). A princípio qualquer óleo vegetal pode ser utilizado como fonte lipídica para produção de biodiesel, desde óleos comestíveis (Levec, 2014) a óleos não-comestíveis (Wang et al., 2014), contudo, muitas pesquisas científicas na produção de biodiesel tem seu foco na variação do tipo de matéria-prima utilizada no processo.

A variação do tipo de matéria-prima utilizada no processo de produção de biodiesel mostra uma vasta possibilidade que vai desde o uso de oleaginosas não-comestíveis, banha de porco, sebo bovino, óleo de peixe, banha de carneiro, gordura de frango, até ainda combinações dessas matérias-primas, tais como banhas com óleos vegetais (Adewale, Dumont e Ngadi, 2015).

O Brasil, devido a sua extensão territorial agrícola, relevância no mercado do agronegócio internacional, clima tropical, riqueza do solo, figura como um dos maiores produtores de oleaginosas do mundo. Devido a este fator, o grande volume de matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel no País ainda são de oleaginosas. As áreas agrícolas dimensionadas para produção das culturas oleaginosas revelam a importância dessas culturas para a agricultura nacional e justificam a predominância das oleaginosas como matérias-primas para produção de biodiesel. A soja mantém o seu destaque, com uma produção recorde estimada em 135,4 milhões de toneladas, 8,5% ou 10,6 milhões de toneladas superior à da safra 2019/20 (Conab, 2021).

Na Figura 2 está ilustrado o perfil nacional das matérias-primas referente ao mês de abril 2020 para a produção de biodiesel. Em relação ao uso do óleo de algodão e do óleo de fritura, temos que tangente ao óleo de algodão (0,60%), o cultivo da cultura agrícola algodoeira tem como finalidade primária a comercialização da pluma, sendo o óleo um coproduto. Assim, temos a produção de óleo oriunda de uma área dimensionada para a produção de pluma, o que implica numa maximização de produção agrícola de algodão.

No tangente ao óleo de fritura, um total de 1,02% de todo o biodiesel é produzido com este óleo reaproveitado (ANP, 2021). Levando em consideração o ano de 2016, em que a produção de biodiesel foi aproximadamente 3,8 milhões de m^3 , logo, o equivalente a 3,8 bilhões de litros de biodiesel foi produzido pelo aproveitamento do óleo de fritura. Se considerarmos que o rendimento em biodiesel seja cerca de 90% da massa de óleo utilizada, temos que 4,2 bilhões de litros de óleo de fritura foram aproveitados como matéria-prima em 2016. Esse volume de óleo de fritura reaproveitado implica num benefício ambiental de

grandes proporções, em vista de que o destino comum dos óleos de fritura há pouco tempo atrás era o descarte indiscriminado no meio ambiente ou processos de saponificação caseiro, no entanto, dentro da atual realidade, o que vemos é um destino ambiental e econômico mais viável.

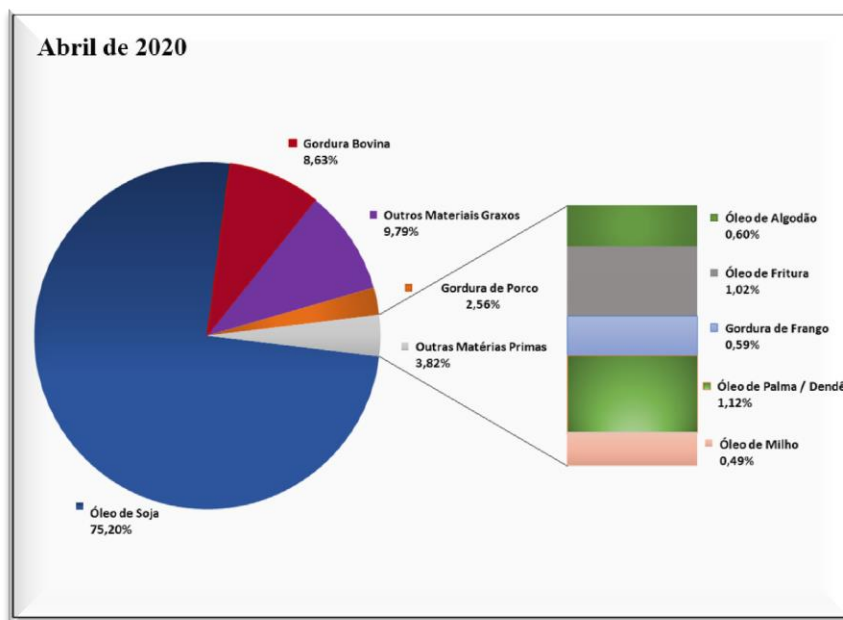


Figura 2. Perfil nacional das matérias-primas para produção de biodiesel para abril de 2020 (ANP, 2021).

No gráfico merece destaque o óleo de soja, o qual é uma fonte de triacilglicerídeo responsável por 75,20% da produção de biodiesel referente ao mês de abril do ano de 2020, o que se mostra bastante favorável ao Brasil por questões climáticas e incentivo ao cultivo da soja. A soja [*Glycine max (L) Merrill*] é uma leguminosa que remota seu cultivo a cerca de cinco mil anos pelos chineses, sendo introduzida no Brasil no final do século XIX, mas sua efetiva predominância no cenário nacional se deu apenas na década de 40 do século passado. A soja desempenha um papel importante no agronegócio, impulsionando a economia, visto que o Produto Interno Bruto (PIB) nacional está diretamente relacionado ao comércio de derivados desta cultura (Albrecht, 2014). A soja é uma cultura rica em vitaminas essenciais para a saúde humana, bem como compostos bioativos (Silva e Perrone, 2015), seu óleo é constituído por vários ácidos graxos saturados e insaturados que tem fundamental importância na cadeia alimentar humana, como os ácidos graxos do grupo ômega.

2.2.2 Sistemas Catalíticos Heterogêneos para Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel em escala industrial ocorre com o emprego de sistemas catalíticos homogêneos, comumente catalisadores básicos sendo os mais utilizados, tanto o hidróxido de sódio (NaOH), quanto o hidróxido de potássio (KOH). O emprego dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisador no processo de obtenção em biodiesel tem grandes vantagens, como o baixo custo e disponibilidade do catalisador no mercado e o emprego de temperaturas mais baixas no processo com rendimentos elevados em ésteres (biodiesel) em tempos menores de processo (Borges et al., 2014). Entretanto, alguns inconvenientes da utilização do processo homogêneo, tais como formação de sabões e desperdícios de tempo e água com a etapa de separação do catalisador por lavagem (Kathiele

et al., 2015), fazendo com que a pesquisa científica pelo desenvolvimento de novos catalisadores para produção de biodiesel cresça a cada dia.

Uma opção catalítica para a produção de biodiesel, alternativa ao processo de catálise homogênea, seria a utilização de processos com catalisadores enzimáticos, os quais têm apresentado características favoráveis nos processos obtenção de biodiesel, tais como reações sob aquecimento em temperaturas mais amenas, elevada seletividade nas reações de transesterificação e esterificação, possibilidade de uso de proporções molares óleo/álcool mais brandas e biodegradabilidade das enzimas (Christopher, Kumar e Zambare, 2014; Kathiele et al., 2015), além dos benefícios associados ao processo e característica do catalisador, as enzimas conseguem transesterificar os óleos com grande eficiência, ao ponto de que a glicerina formada como coproduto tem alto grau de pureza, podendo ser destinada a setores industriais que a utilizam como matéria-prima (Kathiele et al., 2015). Entretanto, em detrimento de todos os citados benefícios apresentados pelo uso dos catalisadores enzimáticos, o elevado custo desses catalisadores frente aos custos dos catalisadores químicos torna os processos enzimáticos em escala industrial inviáveis atualmente.

Assim, temos os catalisadores químicos à base de hidróxidos, uma classe de catalisadores que apresentam rendimentos satisfatórios e são economicamente viáveis, mas seu uso demanda complicações como reações secundárias como formação de sabões, além de problemas associados a impossibilidade de reuso e demanda de tempo com processos de separação por lavagem. E temos os catalisadores enzimáticos que apresentam rendimentos elevados em baixas temperaturas de reação, além de serem seletivos e biodegradáveis, mas com o inconveniente associado aos custos elevados.

Em meio a essas duas classes de catalisadores citadas, a evolução na pesquisa em catálise heterogênea aponta a possibilidade do emprego de um catalisador que apresente rendimentos satisfatórios em temperaturas brandas similarmente às enzimas, com baixo custo e facilidade de obtenção similarmente aos catalisadores básicos homogêneos, mas com uma característica que difere das enzimas ou catalisadores básicos homogêneos: a possibilidade de reuso do catalisador com manutenção do poder de conversão.

Com essas premissas de alto rendimentos de ésteres (biodiesel) em temperaturas brandas, praticidade, custo baixo do catalisador e reuso, a literatura especializada tem relatado pesquisas de diversas classes de catalisadores heterogêneos e seu desempenho em reações de obtenção de biodiesel, como o uso de argilas (Aghabarari e Dorostkar, 2014; Jeenpadiphat e Tungasmita, 2014; Silva et al., 2014), peneiras moleculares (Liu et al., 2014 ;Wang, Lee e Chen, 2014; Wang et al., 2014), óxidos mistos do tipo magnésio e alumínio (Castro, Garcia e Assaf, 2014), contendo estrôncio e titânio (Lertpanyapornchai; Ngamcharussrivichai, 2015), contendo magnésio e zinco (Pasupulety, Rempel e Ng, 2015), contendo cálcio e lantânio (Taufiq-Yap et al., 2014), entre tantos outros.

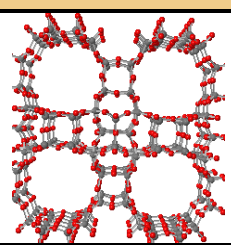
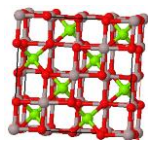
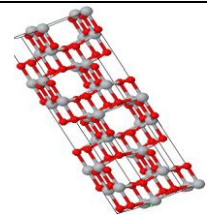
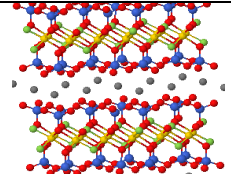
Recentemente vários estudos (Batal et al., 2016; Sano et al., 2017; Salimi et al 2019; Pontes et al., 2020; Ashok et al., 2021) sobre o processo de produção de biodiesel utilizando catalisadores magnéticos têm sido realizados. Recentemente, Pontes et al. (2020) desenvolveram o composto magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ por reação de combustão e, posteriormente, testado como catalisador heterogêneo na produção de biodiesel a partir das reações de esterificação metílica do óleo residual de soja e transesterificação do óleo refinado. Em geral, o sistema $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ foi cataliticamente ativo apresentando conversão de 46,58% por transesterificação e 31,06% por TES (combinação das reações de esterificação e transesterificação).

Ali et al. (2020) investigaram o desempenho do sistema magnético CuFe_2O_4 como um catalisador heterogêneo, visando a produção eficaz e sustentável de biodiesel por meio do processo de transesterificação do óleo residual de fritura. O catalisador foi sintetizado por

duas rotas, a co-precipitação (CS1) e a combinação de co-precipitação hidrotérmica (CS2). A co-precipitação hidrotérmica aumentou a atividade catalítica do sistema CS2 quando comparado a rota CS1, que é sintetizado apenas por co-precipitação. A utilização de 3% em peso do catalisador alcançou um rendimento de 90,24% de biodiesel usando a rota CS2. O catalisador produzido pela rota CS2 era facilmente recuperável, reutilizável e sua atividade era muito estável para 5 reutilizações. Em geral, os autores reportaram que o sistema magnético CuFe_2O_4 é um promissor catalisador heterogêneo para a produção de biodiesel.

Com intuito de promover as condições ótimas de características estruturais, morfológicas e químicas, os catalisadores heterogêneos são sintetizados e/ou aperfeiçoados por diferentes processos tecnológicos na intenção de maximizar o seu potencial catalítico durante as reações de obtenção de biodiesel. Assim, os diferentes processos pelos quais os catalisadores heterogêneos são submetidos, conferem a estes, características próprias de textura, dimensão, formato, entre outras. Na Tabela 1 estão ilustrados alguns exemplos de diferentes estruturas dos catalisadores heterogêneos.

Tabela 1. Exemplos de tipos de catalisadores de sistemas heterogêneos.

Catalisador	Tipo de estrutura	Composição química	Arranjo estrutural
Zeólita CIT-5	Peneira molecular	$\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y].m\text{H}_2\text{O}$	
Aluminato de magnésio	Espinélio (AB_2O_4)	MgAl_2O_4	
Óxido de titânio (anatase)	A_2B	TiO_2 (anatase)	
Hectorita	Hidróxidos duplos lamelares	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	

Como pode ser observado, cada tipo de catalisador heterogêneo tem um arranjo atômico específico, que associado às características dos átomos envolvidos, tais como eletronegatividade, raio atômico, força de ligação dentre outros, conferem uma estrutura e morfologia específica para cada composto. No âmbito da pesquisa em catálise heterogênea a estrutura e morfologia do composto tem grande relevância. A conformação estrutural é que

propicia uma maior ou menor exposição dos átomos a superfície do catalisador formado e a morfologia pode permitir uma maior densidade de contornos de grãos implicando em regiões de grande energia (Callister, 2007).

2.2.2.1 Compostos Ferrosos

O ferro puro quando aquecido apresenta uma transição de fases cristalinas. À temperatura ambiente a forma estável do ferro é conhecida como ferro α e apresenta estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) até a temperatura 912°C , quando sofre uma alteração polimórfica passando a estrutura cúbica de face centrada (CFC) do ferro γ , tal estrutura permanece estável até a temperatura de 1394°C quando sofre uma outra transformação revertendo para a estrutura cúbica de corpo centrado, conhecido como ferro δ (Callister, 2007). O ferro é encontrado em diversos minerais, mas apenas alguns são economicamente viáveis como fontes deste elemento, sendo os óxidos os mais importantes. Os principais minerais de ferro estão listados na Tabela 2 e suas estruturas cristalinas estão ilustradas na Figura 3. Dentre os diversos minerais que têm o ferro como constituinte principal, os mais importantes são a hematita (Fe_2O_3), a magnetita (Fe_3O_4) e a goethita ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$)

Tabela 2. Principais classes dos compostos contendo ferro (Takehara, 2004).

Classes	Mineralogia	Composição	Fe (%)	Designação
Óxidos	Magnetita	Fe_3O_4	72,4	Óxido ferroso-férrico
	Hematita	Fe_2O_3	69,9	Óxido férrico
	Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	62,8	Hidróxido de ferro
Carbonato	Siderita	FeCO_3	48,2	Carbonato de Ferro
Sulfetos	Pirita	FeS_2	46,5	-
	Pirrotita		63,6	
Silicatos	Fayalita	$\text{Fe}^{+2}_2(\text{SiO}_4)$	54,81	-
	Laihunite	$\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3}_2(\text{SiO}_4)_2$	47,64	
	Greenalita	$\text{Fe}^{+2}_2\text{Fe}^{+3}_3\text{O}_5(\text{OH})_3$	44,14	
	Grunerita	$\text{Fe}^{+2}_7(\text{Si}_8\text{O}_{22})(\text{OH})_2$	39,03	

Segundo os dados contidos, o elemento ferro se comporta de maneira diversificada em compostos distintos, se conformando em algumas com um estado de oxidação +2 (Fe^{+2}) e em outras estruturas com um estado de oxidação +3 (Fe^{+3}). Há ainda a possibilidade de ambos os estados de oxidação serem passíveis de coexistirem numa mesma estrutura cristalina, é o que ocorre com o composto mineral magnetita [$(\text{Fe}^{+2})(\text{Fe}^{+3})_2\text{O}_4$].

Na Figura 3 estão ilustrados os diferentes tipos de arranjos cristalinos que as estruturas dos compostos de ferro apresentam. O estado de oxidação do ferro, bem como o número de elementos presente por célula unitária, tem influência direta nas relações com os demais elementos estruturais, definindo o arranjo da estrutura cristalina que o composto de ferro terá.

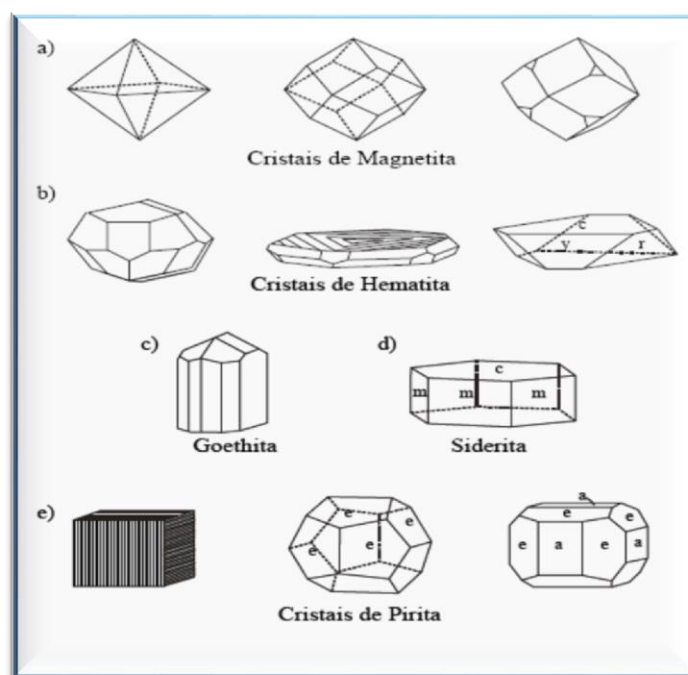


Figura 3. Estruturas dos cristais dos compostos de ferro: a) magnetita, b) hematita, c) goethita, d) siderita e e) pirita. **Fonte:** Takehara, 2004.

Os compostos à base do elemento ferro tem desempenhado um papel de grande significância na pesquisa científica nas diversas áreas da ciência. As ferritas, por exemplo, são uma classe de materiais a base de ferro constituídos por óxidos mistos de metais de transição com estrutura cúbica do tipo espinélio (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}$, entre outras) tendo como características intrínsecas mais relevantes as propriedades magnéticas (Shaikh et al., 2015).

- *A Hematita*

A hematita é o mais importante mineral de ferro, devido a sua larga ocorrência em vários tipos de rochas e suas origens diversas. Este mineral apresenta composição química Fe_2O_3 , correspondendo a 69,94 % em massa de ferro e 30,06 % em massa de oxigênio; é de cor cinza azulado a vermelha, brilhante a fosca, podendo ser terrosa, compacta ou cristalina, com densidade específica de 5,26, dureza 6 e é não magnética (Takehara, 2004).

A hematita (palavra derivada do Grego: *haima* = sangue) tem uma estrutura com arranjo do tipo HC (hexagonal compacta) dos íons de oxigênio empilhados ao longo da direção [001], assim os planos de íons são paralelos ao plano cristalográfico (001) (Figura 4a). Detém dois terços dos sítios octaédricos ocupados por íons trivalentes de ferro (Fe^{+3}), os quais são arranjados regularmente com dois sítios preenchidos, seguidos por um sítio vacante na direção [001], formando anéis sêxtuplos (Figura 4b). O arranjo de cátions produz pares de octaedros tipo $\text{Fe}(\text{O})_6$. Cada octaedro compartilha seus vértices com três octaedros vizinhos no mesmo plano e uma face com um octaedro em um plano adjacente (Figura 5c) (Cótica, 2005).

A hematita tem sido relatada como material de alta estabilidade, reativo, com características estruturais e morfológicas relevantes em diversos tipos de processos, e por isso tem crescido o interesse por esse material em pesquisas para diversas aplicações científicas.

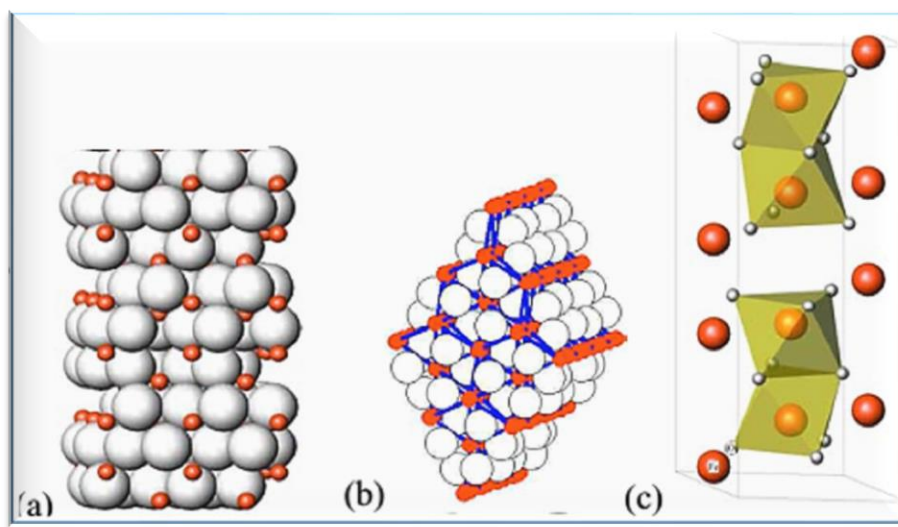


Figura 4. Representações estruturais da hematita: a) empilhamento atômico, b) sítios octaédricos formando anéis, c) planos de compartilhamento octaédricos. **Fonte:** Cótica, 2005.

Cuong et al. (2014) em seu trabalho sintetizaram a hematita via síntese hidrotérmica para uso como catalisador na benzilação de aromáticos. Os autores obtiveram nanopartículas com características morfológicas e estruturais desejadas, com diâmetro médio de 100 nm com poros de 10 nm em média. Os pesquisadores avaliaram que as nanopartículas de hematita utilizadas como catalisador apresentaram conversões de até 100% com uma seletividade reacional de até 97%.

Quando os autores Ruales-lonfat et al. (2015) avaliaram o processo de desinfecção solar da água por inativação bacteriana utilizando compostos à base de ferro como hematita (Fe_2O_3) e magnetita (Fe_3O_4) relataram que o uso de fotocalisadores heterogêneos em baixas concentrações de ferro são uma alternativa viável ao processo de desinfecção de bactérias patogênicas transmitidas pela água. A pesquisa relatou ainda que o uso da hematita apresenta resultados significantes quando utilizado no processo, pois seu uso não necessita da ação do H_2O_2 como receptor de elétrons, ao contrário dos resultados obtidos com a magnetita.

A biocompatibilidade de partículas de hematita é outra característica bastante estudada por diversos pesquisadores. O estudo de Rajendran et al. (2015) é particularmente interessante, uma vez que a pesquisa compreendeu um processo de biossíntese da hematita a partir de culturas bacterianas oriundas do leite de vaca com cloreto férrico e a utilização das hematitas formadas quanto a sua citotoxicidade. Os pesquisadores concluíram que as partículas de hematita apresentaram uma significativa atividade anticancerígena contra células de câncer de fígado específica, sendo uma possível alternativa a utilização de nanopartículas de hematita menos tóxicas para tratamento de cancro.

A literatura especializada tem relatado diversas características de interesse científico apresentadas pela hematita, sendo que diversas pesquisas são desenvolvidas no sentido de descobrir novas aplicações para este material e/ou com ênfase no desenvolvimento de novos processos de síntese que potencializem as características usualmente conhecidas das hematitas. Dentre as várias linhas de pesquisas com intuito potencializar as características das hematitas, àquelas com foco no processo de dopagem desses materiais visando sua melhoria tem se difundido bastante na comunidade científica.

Diversas outras características atribuídas as hematitas são potencializadas, as quais se mostram mais efetivas nas hematitas dopadas com um metal apropriado, como na atividade fotocatalítica na degradação de corantes orgânicos (Oliveira et al., 2015; Satheesh et al., 2014), melhoria nas características óticas, elétrica e magnéticas (Park et al., 2014; Yogi e Varshney, 2014). Diante da vasta aplicabilidade científica das hematitas puras e dopadas nos mais variados processos químicos, desempenhando efetivas ações para os fins a que se destinam, desperta na comunidade científica a possibilidade da aplicação destes materiais nos processos de obtenção em biodiesel, bem como o desenvolvimento de hematitas dopadas com características morfológicas e estruturais desejáveis pelo uso de um processo de síntese rápido, simples, prático, reprodutível e economicamente viável, como se enquadra a reação de combustão.

Dento deste contexto, a síntese por reação de combustão representa uma alternativa viável, pois surge como sendo uma técnica simples e eficaz para desenvolvimento de nanomateriais catalíticos, técnica que permite a produção de sistemas cerâmicos complexos formados por inserção de metais na rede cristalina do material hospedeiro (processo de dopagem) através da própria síntese, sem requerer etapa posterior.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para o presente capítulo foi sintetizado uma única composição para obtenção da hematita, sendo que a composição química desse material para ser utilizado como um catalisador, foi previamente determinada pela estequiometria teórica final desejada (Jain, 1981).

Para as reações de obtenção de biodiesel, no processo de transesterificação foi utilizado o óleo de soja comercial (Soya) como fonte de material lipídico. Para o processo de esterificação foi utilizado o ácido oleico como fonte de matéria lipídica. Para os processos de transesterificação e esterificação, como fonte alcoólica, utilizou-se o álcool metílico.

Na Tabela 3 estão expostos todos os materiais empregados no estudo, os materiais envolvidos na produção dos catalisadores, bem como os materiais envolvidos na produção de biodiesel.

Tabela 3. Reagentes utilizados para a obtenção da hematita como catalisadores e síntese do biodiesel.

SÍNTESE DA AMOSTRA DE HEMATITA PARA CATALISADOR				
Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Massa molar (g/mol)	Pureza (%)
Nitrato de ferro III nonahidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma	404,00	98
Ureia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	Vetec	60,06	98
SÍNTESE DO BIODIESEL				
*Óleo de soja	-----	Soya	-----	-----
Ácido oleico	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	Dinâmica	282,4614	97
Alcool metílico	CH_4O	Vetec	32,0400	98

*óleo de soja comercial.

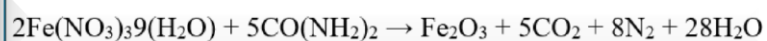
3.1 Reação de Combustão

Assim, os cálculos para as quantidades dos reagentes para a síntese da hematita pura (Fe_2O_3):

$$\begin{aligned} & - \text{Ureia: } 5 \times 60,06 = 300,30 \text{ g} \\ & - \text{Nitrato de ferro: } 2 \times 404 = 808,00 \text{ g} \end{aligned}$$

A seguir estão definidos os balanços da reação de combustão, definidos considerando a composição desejada do produto final, os elementos participativos da reação e os gases desprendidos durante a síntese.

Para a reação da amostra de hematita pura (Fe_2O_3) tem-se o seguinte balanço:



3.1.1 Temperatura e Tempo

A temperatura de combustão alcançada durante as reações para produção dos catalisadores de hematita foi aferida utilizando-se pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR3I $\pm 2^\circ\text{C}$). O tempo de combustão foi determinado por um cronômetro digital, marca Technos. A temperatura de reação foi aferida em intervalos de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medida. O pirômetro possui precisão para medir temperatura no intervalo de 250°C a 1700°C e o mesmo registra automaticamente a temperatura máxima alcançada durante a combustão.

3.2 Testes Catalíticos

3.2.1 Processo de Esterificação

O processo de esterificação do ácido graxo foi realizado em reator de vidro acoplado ao condensador de refluxo. A esterificação foi realizada a temperatura fixa de 75°C por 1 hora, utilizando 2% de catalisador em relação à massa de ácido graxo. No processo de esterificação do ácido oleico as bateladas foram divididas em 4 séries de reações, sendo a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª série conduzidas sob razão molar ácido oleico/metanol de 1:4, 1:8, 1:10 e 1:12, respectivamente. A agitação foi realizada por meio magnético com uso de um agitador e barras magnéticas (“peixinhos”) com velocidade de 300 rpm. O processo foi iniciado com a adição do ácido oleico, previamente pesado, ao interior do reator de vidro. O catalisador, previamente pesado e dissolvido na massa de álcool metílico de cada razão molar, foi então misturado ao ácido oleico no interior do reator de vidro. Decorrido o tempo de reação na temperatura indicada, o reator foi imerso em banho de gelo para cessar a reação.

3.2.2 Processo de Transesterificação

Os testes catalíticos nos processos de transesterificação em biodiesel foram conduzidos em reator de inox. As reações de transesterificação foram realizadas a temperatura fixa de 160°C durante 1 hora, utilizando 2% da massa de catalisador em relação à massa de

óleo de soja. As bateladas foram divididas em quatro séries de reações, sendo a 1ª, 2ª, 3ª e 4ª série de reações conduzidas sob razão molar óleo de soja/metanol de 1:6, 1:10, 1:15 e 1:20, respectivamente. A agitação foi realizada por meio magnético com uso de um agitador e barras magnéticas (“peixinhos”) com velocidade de 300 rpm.

O processo foi iniciado com a pesagem da massa de óleo de soja, da massa de catalisador e da massa de álcool metílico. A massa de óleo foi adicionada primeiramente ao reator. Em seguida, a massa de catalisador, pesada previamente, foi misturada a massa de álcool metílico correspondente e essa mistura foi adicionada ao reator. Decorrido o tempo de reação na temperatura indicada, o reator foi imerso em banho de gelo para cessar a reação.

3.3 Caracterizações

3.3.1 Difração de Raios X

A determinação das fases presentes, o grau de cristalização e o tamanho de cristalito dos produtos sintetizados por reação de combustão foram determinados utilizando um difratômetro de raios X SHIMADZU (modelo XRD 6000, radiação $\text{K}\alpha\text{Cu}$). O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento do pico principal de raios x por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a equação de Scherrer.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os aspectos morfológicos das amostras produzidas foram analisados por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca Philips, modelo XL30 FEG.

3.3.3 Análise Textural (BET)

A determinação da área superficial das amostras foi realizada pelo método de adsorção/dessorção de nitrogênio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) visando determinar a área superficial específica dos produtos obtidos da reação de combustão. A partir de isotermas de adsorção de gases sobre as amostras é possível obter as características de suas texturas. Foi utilizado um equipamento modelo NOVA 3200.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 1 seguinte:

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad \text{Eq. (1)}$$

em que, D_{BET} é o diâmetro médio (nm) da partícula, calculado a partir dos dados de BET, considerando que ela seja esférica e sem rugosidade. S_{BET} é a área superficial determinada pelo método BET (m^2/g) e ρ é a densidade teórica (g/cm^3) da fase desejada tomada a partir da ficha cristalográfica do padrão de DRX.

3.3.4 Análise Termogravimetria (TG)

A análise térmica das amostras foi obtida em um equipamento da marca SHIMADZU modelo DTG 60H. A análise foi realizada utilizando $5 \pm 0,5$ mg das amostras, sendo acondicionadas em um suporte de alumina com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ numa faixa variando da temperatura ambiente a 300°C sob uma atmosfera dinâmica de nitrogênio com vazão de $50 \text{ mL}.\text{min}^{-1}$.

3.3.5 Medidas Magnéticas (VSM)

A análise magnética das amostras foi realizada num equipamento magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo EG&G PAR 4300. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, com campo máximo aplicado de 18 kOe. A taxa de varredura do campo foi de $33 \text{ Oe}.\text{s}^{-1}$.

3.4 Caracterização do Teor de Biodiesel

3.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)

Os produtos resultantes da reação de transesterificação foram analisados quanto ao percentual de conversão em ésteres metílicos. Estas análises foram conduzidas em cromatógrafo a gás Varian 450c com detector de ionização de chamas, coluna capilar de fase estacionária Varian Ultimetel “Select Biodiesel Glycerides + RG” (15 mm x 0,32mm x $0,45\mu\text{m}$). O preparo das amostras consistiu na diluição de 50 mg destas em 50 mL de n-hexano padrão UV/HPLC (Vetec P.A./A.C.S.) e posterior injeção de $1\mu\text{L}$ da solução no equipamento. O padrão utilizado foi padrão interno fornecido pela Varian Inc.

3.4.2 Índice de Acidez

O produto resultante da reação de esterificação do ácido oleico foi analisado quanto ao teor de ésteres metílicos. Essa análise foi realizada por titulação volumétrica pela determinação indireta do teor de ésteres presente pela diminuição do índice de acidez do ácido oleico em relação à massa dos produtos extraídos após a reação de esterificação da amostra. O procedimento adotado para determinação do índice de acidez está de acordo com o método oficial da AOCS - Cd3d-63 (AOCS, 1997).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Aferição Tempo versus Temperatura

Na Figura 5 estão ilustrados os resultados da aferição do tempo e temperatura da síntese do catalisador hematita durante o processo de reação de combustão. As reações de combustão foram executadas em triplicata, com cada reação realizada em dia distinto com a finalidade de observar a reprodutibilidade do comportamento geral da reação.

O processo reacional basicamente transcorre em duas etapas: a fase inicial, que compreende a fusão de todos os reagentes com consequente aumento de viscosidade à medida em que mais gás é desprendido, e o processo de ignição seguido da combustão dos reagentes. As temperaturas do meio reacional de todas as reações apresentam um “range” constante com temperaturas oscilando de um mínimo de 260°C a um máximo de 300°C durante toda a fase

de fusão dos reagentes até imediatamente antes do início do processo de ignição da massa reacional (reação de combustão). O calor necessário para fornecer esse “range” de temperatura (260-300°C) provém unicamente da fonte de aquecimento do reator. Assim, considerando que durante todo o processo reacional a temperatura fornecida pelo reator se mantém dentro desse “range” 260-300°C, qualquer elevação de temperatura acima do citado patamar será interpretada como energia oriunda da reação em si.

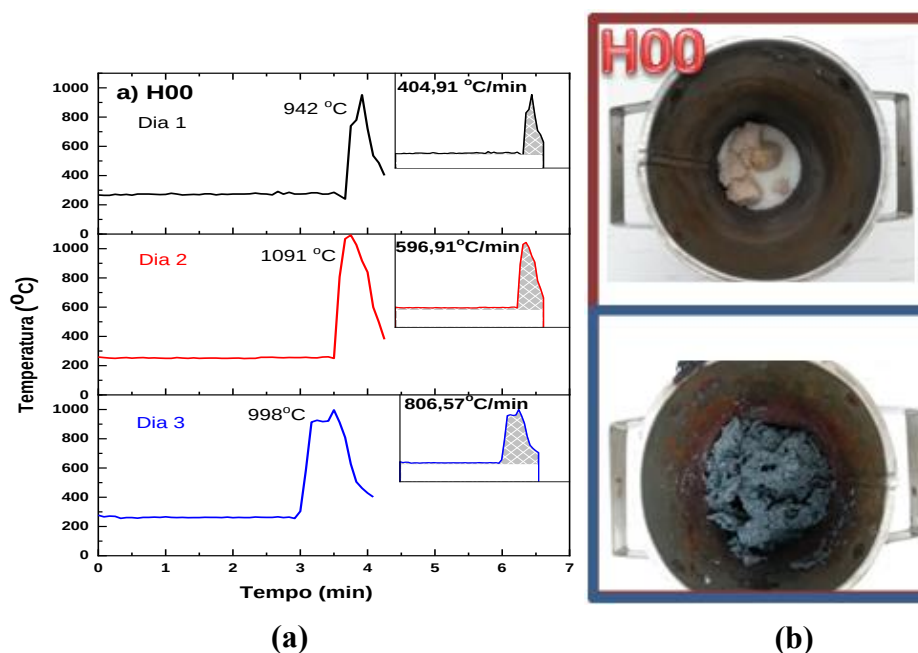


Figura 5. a) Perfil de temperatura atingida durante a síntese de reação por combustão da amostra de catalisador, b) Preparação da amostra no interior do recipiente do reator – antes e após a combustão.

A amostra de hematita, nomeada de H00 (Figura 6b) apresentou em média uma temperatura atingida durante a síntese de $1010 \pm 61^\circ\text{C}$, a média de tempo total de reação de combustão da amostra foi cerca de 47 ± 10 s ($0,783 \pm 0,16$ min) a segunda menor média de tempo de reação (segunda reação com maior velocidade). O comportamento térmico durante a combustão da amostra foi bem distinto entre todas as corridas da triplicata, como pode-se observar pelo perfil cônico da temperatura durante o tempo de combustão (Figura 6a). A reação da amostra H00 gerou em média cerca de 602 ± 164 °C/min/combustão de energia térmica total, a segunda mais energética dentre todas as reações.

Segundo as observações gerais de reação, a amostra H00 apresentou a formação de um cogumelo com consequente grande explosão. A queima do cogumelo, após explosão, foi bastante uniforme.

4.2 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 6 encontram-se ilustradas as curvas de difração de raios X das amostras de hematitas, obtidas pela síntese de reação de combustão. Com a finalidade de observar possíveis distorções quanto ao deslocamento angular, intensidade relativa e alargamento de área dos picos de difração dos espectros das amostras, a análise de difração de raios X foi realizada em triplicata em dias distintos, sintetizada em bateladas distintas. Todas as fases cristalográficas das amostras de hematita foram identificadas em comparativo, utilizando como padrão para tal as fichas cristalográficas de difração de raios X do banco de dados JCPDS (*Joint*

Committee on Powder Diffraction Standards) do International Center for Diffraction Data – ICDD.

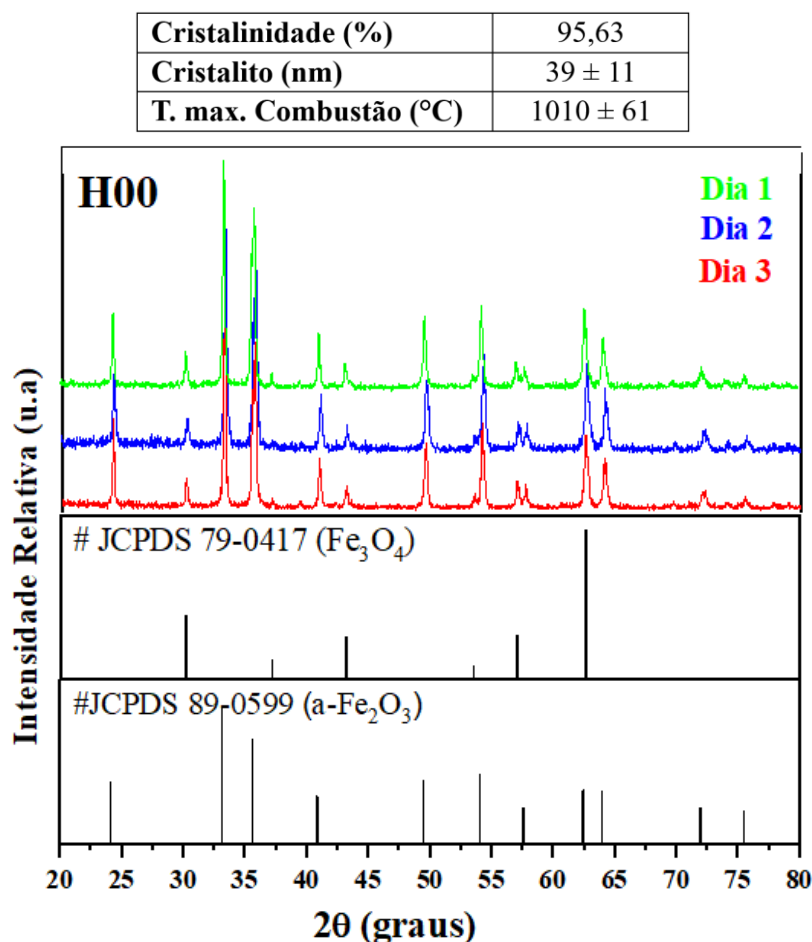


Figura 6. Espectros de difrações de raios X e dados estruturais das amostras de hematita (H00).

Segundo estas curvas de difração de raios X apresentadas, as amostras possuem um perfil da curva de difração característico de materiais altamente cristalinos, com picos bem estreitos e elevadas intensidades relativas. Pode-se observar de forma geral que em todas as amostras os espectros de difração de cada uma das bateladas apresentaram picos com o mesmo posicionamento angular e intensidade relativa, todavia, observa-se uma distinção quanto ao alargamento de picos entre as bateladas das amostras.

Os resultados de difração de raios X da amostra denominada de H00 (hematita pura) apresentaram como fase majoritária a estrutura cristalina de configuração romboédrica hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), identificada sob a ficha padrão JCPDS 89-0599, fase a qual constitui 78% de toda a sua estrutura cristalina. A amostra apresentou ainda como fase cristalina secundária de configuração cúbica, a magnetita (FeFe_2O_4), identificada sob a ficha padrão JCPDS 79-0417, fase a qual constitui 22% de toda a sua estrutura cristalina.

Em vistas dos resultados obtidos, podemos afirmar que a síntese por reação de combustão foi eficiente na formação de hematita como fase majoritária, quando da síntese da hematita pura. Podemos ainda observar que a amostra de hematita pura (amostra H00) apresentou apreciável cristalinidade (95,63%), e, por conseguinte, o tamanho de cristalito foi

em média de 39 ± 11 nm, fato esse relacionado possivelmente a temperatura média de combustão ($1010 \pm 61^\circ\text{C}$), a qual favoreceu ao crescimento do cristal.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 7 está ilustrado o resultado da microscopia eletrônica de varredura da amostra de hematita (H00). A micrografia da amostra foi agrupada em duas imagens com duas escalas distintas: $50\ \mu\text{m}$ e $1\ \mu\text{m}$.

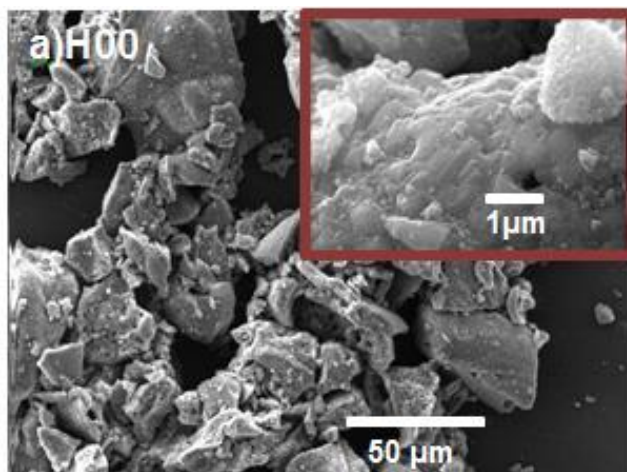


Figura 7. Microscopia eletrônica de varredura da amostra de hematita (H00) em escalas de 1 e $50\ \mu\text{m}$.

A amostra de hematita apresenta aglomerados em forma de blocos irregulares de aspectos rígidos. Os aglomerados de blocos apresentam tamanho médio de $25,3 \pm 15\ \mu\text{m}$, tomando-se como base de cálculo uma população aleatória com 30 blocos.

4.4 Análise Textural (BET)

Na Figura 8 encontra-se ilustrada a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 como resultado da caracterização textural da amostra de hematita (H00).

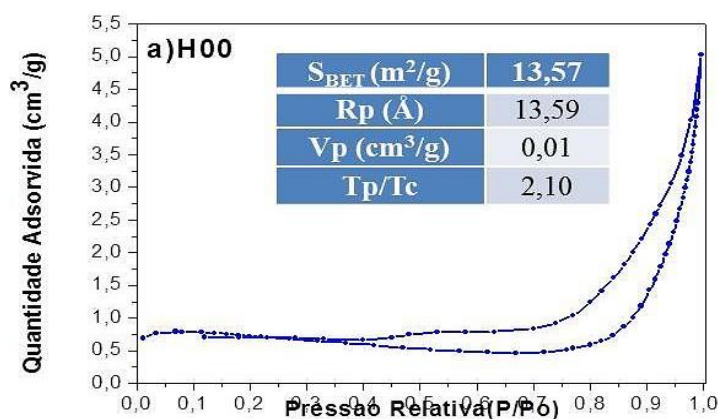


Figura 8. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 e dados obtidos a partir da análise textural da amostra de hematita (H00).

De acordo com a classificação da IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC, 1976) a amostra de hematita apresenta um espectro de isoterma com uma

geometria similar à do tipo II (material com característica macroporoso). Entretanto, a amostra apresenta em seu perfil de adsorção/dessorção de N_2 o fenômeno de histerese, apresentando isotermas com histerese com geometria do tipo H3. Segundo Figueiredo e Ribeiro (1987) o fenômeno de histerese resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido, este fenômeno está associado a condensação capilar em estruturas mesoporosas (poros variando de 10-250 Å). Pode-se deduzir que a hematita sintetizada e analisada apresenta uma característica de material mesoporoso (materiais com poros variando de 10-250 Å).

Estes tipos de histereses são normalmente encontrados em sólidos consistindo em agregados ou aglomerados de partículas formadoras de fendas em forma de poros (placas ou partículas afiadas como cubos), de tamanho e/ou formato não uniforme (tipo H3) (Leofanti et al., 1998). Esse indicativo de porosidade da hematita pode ser observado ainda pela análise dos resultados de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (*vide* Figura 7), onde nota-se que a amostra possui poros menores que 1 micron, constituídos por placas de aspecto sinterizados adsorvidas fisicamente por forças fortes sobre aglomerados em forma de blocos.

A amostra de hematita pura apresentou um grande volume de poros. Os resultados de MEV (*vide* Figura 7), como supracitado, mostram a presença de aglomerados com aspecto poroso/esponjoso, o que corrobora aos resultados de volume de poros expostos na Tabela anexada a Figura 8.

4.5 Análise Termogravimétrica (TG)

Na Figura 9 está ilustrado o resultado da análise termogravimétrica da amostra de hematita (H00) sintetizada por reação de combustão.

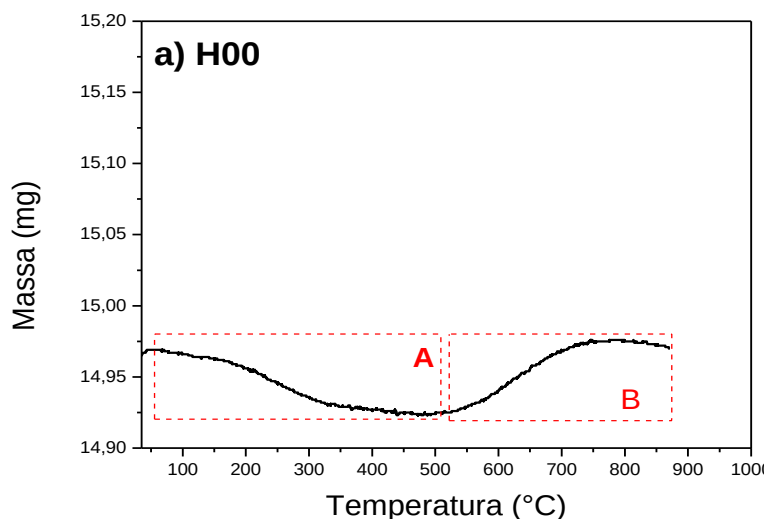


Figura 9. Curva de termogravimetria da amostra de hematita (H00).

O resultado do perfil da amostra de hematita apresentou uma variação de massa inicial, sendo que no intervalo de temperatura de 60°C a 500°C foi registrado uma perda de massa no valor de 0,045 mg (região A do termograma), representando 0,9% da massa total da hematita analisada.

Esta perda de massa pode ser atribuída à pequena quantidade de nitratos remanescentes do processo de combustão que não participaram efetivamente da síntese. Com a elevação da temperatura a amostra de hematita pura (H00) apresenta em seu perfil uma

inclinação indicando um aumento de massa, e que no intervalo de temperatura de 500°C a 800°C foi registrado um ganho de 0,05 mg de massa (região B do termograma), representando 1% da massa total da hematita analisada. Segundo alguns autores, esse comportamento de ganho de massa aparente em temperaturas elevadas está relacionado ao processo de oxidação que alguns constituintes presentes na amostra sofrem (Gabbot, 2008). Assim, podemos atribuir este ganho de massa ao processo de oxidação do Fe^{+2} para Fe^{+3} da fase de magnetita presente na amostra, pois como pode ser observado nos resultados de difração de raios X (DRX) da amostra (*vide* Figura 6) a magnetita representa 22% de toda a fase cristalina da amostra sintetizada.

4.6 Medidas Magnéticas (VSM)

Na Figura 10 estão ilustrados os dados que relacionam a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H para a amostra de hematita resultante da síntese por reação de combustão (H00). Por meio da curva foi possível determinar os valores de parâmetros magnéticos, como: campo coercitivo (H_c), magnetização remanente (M_r) e magnetização de saturação (M_s). As perdas magnéticas foram estimadas a partir da medição da área (WB) da curva de histerese ($M \times H$).

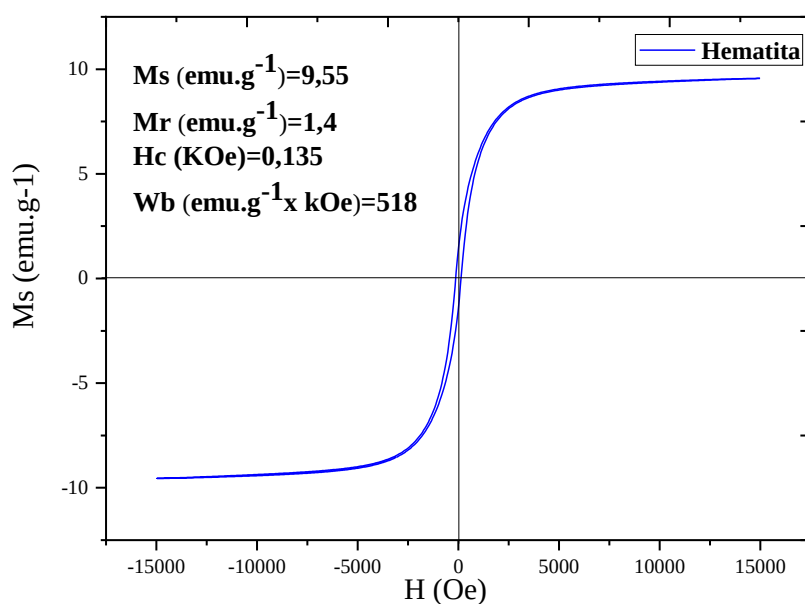


Figura 10. Curva de histerese magnéticas ($M \times H$) da amostra de hematita (H00).

De uma forma geral, a amostra apresenta moderados valores de magnetização remanente (M_r) e coercividade (H_c), configurando-se como um material com característica magnética intermediária entre materiais magnéticos duros e moles, pois o parâmetro de coercividade apresentado pela amostra não é próprio de materiais magnéticos duros nem moles. Como relatado por Vieira (2013) materiais que apresentam valores de coercividade maiores que 104 A/m (1.256,64 Oe) são considerados materiais magnéticos duros e os que apresentam valores de coercividade menores que 500 A/m (6,28 Oe) são considerados materiais magnéticos moles.

Analisando os dados referente às características magnéticas da amostra, observamos um comportamento magnético o qual se deriva primariamente das características de síntese

das amostras. Uma vez que as características de síntese adotadas não possibilitaram a obtenção das fases cristalinas teóricas propostas inicialmente, como pode-se observar nos espectros de difração de raios X das amostras de hematita (*vide* Figura 6). Decorrente deste fato, a presença de fases cristalinas distintas das teóricas propostas, associadas a fases cristalinas secundárias presentes na amostra, possibilita um comportamento magnético próprio e característico.

4.7 Caracterização do Biodiesel

Na Figura 11 estão ilustrados os resultados das conversões em biodiesel obtidos pelo uso da hematita (H00) como um catalisador no processo de transesterificação do óleo de soja, sendo que as reações foram conduzidas com variação da razão molar óleo/metanol e temperatura constante de 160 °C. As reações de transesterificação foram realizadas em quatro séries. A primeira série de bateladas foi usando uma razão molar óleo/metanol de 1:6, a segunda série usando 1:10, a terceira série usando 1:15 e a quarta série de reações utilizando uma razão de 1:20.

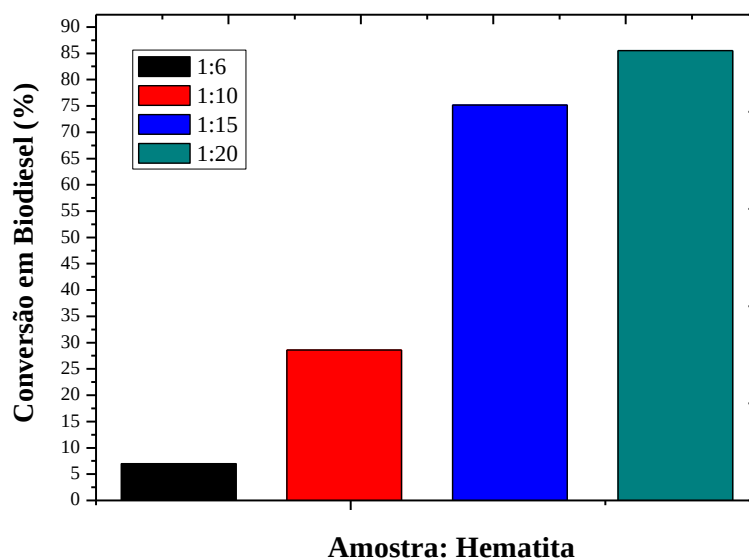


Figura 11. Conversão em biodiesel com a utilização da hematita como catalisador no processo de transesterificação.

Podemos observar que num contexto geral, à medida em que se aumenta a proporção molar óleo/metanol no processo de transesterificação, aumenta também o potencial de conversão em biodiesel. Este resultado era esperado em vista de que aumentando a razão molar óleo/metanol ocasiona deslocar a reação para o aumento na formação dos produtos. As amostras apresentaram conversões significantes apenas quando as reações de transesterificação foram realizadas em razões molares óleo/metanol de 1:15 e 1:20. Quando as reações foram realizadas na razão molar mais baixa da série (1:6 – óleo/metanol) a conversão alcançada pelo catalisador foi extremamente baixa, com valor abaixo de 10% de biodiesel. Vale salientar que, esta razão molar de 1:6 é apenas o dobro da razão molar estequiométrica necessária para a reação ocorrer (1:3 – óleo/metanol), ou seja, muito baixa. A elevação da razão molar óleo/metanol de 1:6 para o patamar de 1:10 proporcionou uma maior efetividade nos resultados, no qual a conversão alcançada pelo catalisador foi muito maior, cerca de 85% em biodiesel.

Com o aumento da razão molar de óleo/metanol de 1:15 para o patamar de 1:20 nos processos de transesterificação, a tendência de aumento nas conversões alcançadas pela amostra se manteve.

Na Figura 12 estão ilustrados os resultados de conversão em biodiesel obtidas pelo uso da hematita (H00) como catalisador no processo de esterificação do ácido oleico em biodiesel, com reações conduzidas com variação da razão molar óleo/metanol e temperatura constante de 75 °C. As reações de esterificação do ácido oleico foram realizadas em quatro séries de bateladas. Na primeira série foi utilizada a reação de esterificação com razão molar do ácido oleico/metanol de 1:4, a segunda série foi utilizada na reação de esterificação com razão molar ácido oleico/metanol de 1:8, a terceira série na reação de esterificação com razão molar de 1:10, e a quarta série foi de 1:12 ácido oleico/metanol, em que ocorreu a maior conversão em ésteres (cerca de 70%).

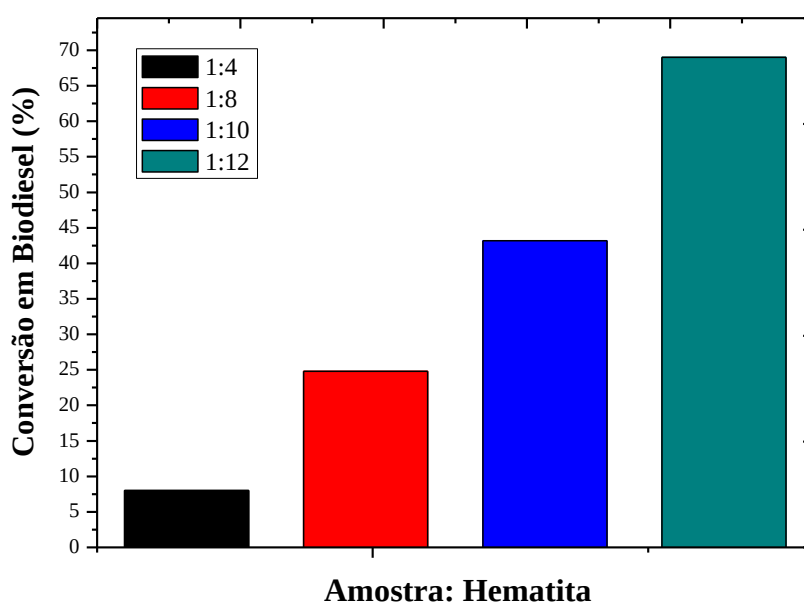


Figura 12. Conversão em biodiesel com a utilização da hematita como catalisador no processo de esterificação.

Podemos observar que a tendência do aumento da conversão em biodiesel promovido pelo aumento da razão molar, comportamento observado nos processos de transesterificação, manteve-se também nos processos de esterificação do ácido oleico, e isto se deve ao supramencionado fator do excesso de reagente (álcool) utilizado para promover o deslocamento da reação para o lado dos produtos (ésteres metílicos).

Mediante observação do gráfico de dados da conversão no processo de esterificação do ácido oleico, podemos observar que, de um modo geral houve uma grande variação dos resultados em torno da média. Essa característica pode ser atribuída a questões relacionadas ao procedimento de aferição da conversão, como citado nos métodos, a conversão é aferida de forma indireta pela redução da acidez do ácido oleico. Contudo, não foi realizada nenhuma operação para considerar qualquer acidez devido ao catalisador, logo, é possível que as variações da acidez do ácido oleico tenham sido afetadas, ainda que de maneira discreta, não só pela conversão, mas também pela contribuição do catalisador de hematita. Isso explicaria de forma satisfatória a variação do desvio padrão nessas reações.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

- O processo da síntese por reação de combustão mostrou-se reprodutível no tangente a preparação de hematita de partículas nanoestruturadas e de alta cristalinidade;
- Foi possível produzir a hematita com característica de um catalisador altamente ativo, nanoestruturado, fortemente magnético, composto de fases cristalinas formadas por ferro dois (Fe^{+2}) pela redução do ferro três (Fe^{+3}) presente no reagente;
- A hematita enquanto catalisador demonstrou um grande potencial catalítico na produção de biodiesel mediante os processos de transesterificação do óleo de soja e de esterificação do ácido oleico. A elevação da razão molar de 1:6 para o patamar 1:20 no processo de transesterificação possibilitou a obtenção de biodiesel com característica bem próxima ao industrial no tocante ao teor de ésteres (85% de ésteres metílicos). A elevação da razão molar de 1:4 para o patamar de 1:12 no processo de esterificação possibilitou a obtenção de biodiesel bem concentrado, próximo ao teor previsto na legislação vigente da ANP.

REFERÊNCIAS

- Adewale, P.; Dumont, M.; Ngadi, M. Recent trends of biodiesel production from animal fat wastes and associated production techniques. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 45, p. 574-588, 2015.
- Aghabarari, B.; Dorostkar, N. Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, n. 4, p. 1468-1473, 2014.
- Ali, R. M.; Elkatory, M. R.; Hamad, H. A. Highly active and stable magnetically recyclable CuFe_2O_4 as a heterogenous catalyst for efficient conversion of waste frying oil to biodiesel. *Fuel*, v. 268, n. 5, p. 117-297, 2020.
- Alam, F.; Mobin, S.; Chowdhury, H. Third generation biofuel from Algae. *Procedia Engineering*, v. 105, n. Icte 2014, p. 763-768, 2015.
- Albrecht, A. J. P. Comportamento da soja RR em distintos ambientes de produção, submetida a diferentes manejos, formulações e doses de glyphosate. *Master's Dissertation*. Phytotechny, 2014.
- Ang, G. T.; Ooi, S. N.; Tan, K. T.; Lee, K. T.; Mohamed, A. R. Optimization and kinetic studies of sea mango (*Cerbera odollam*) oil for biodiesel production via supercritical reaction. *Energy Conversion and Management*, v. 99, p. 242-251, 2015.
- ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2017. <Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/>>.
- AOCS. Official Method Cd 3d-63. Formerly Cd 3a-63. Reapproved, 1997.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. 2021. <Disponível em <http://www.anp.gov.br>>.
- Ashok, A.; Ratnaji, T.; Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J.; Pragsh, R. G. Magnetically recoverable Mg substituted zinc ferrite nanocatalyst for biodiesel production: Process optimization, kinetic and thermodynamic analysis. *Renewable Energy*, v. 163, n. 1, p. 480-494, 2021.

- Batal, A. I. E.; Farrag, A. A.; Elsayed, M. A.; El-Khawaga, A. M. Biodiesel production by aspergillus niger lipase immobilized on barium ferrite magnetic nanoparticles. *Bioengineering*, v. 3, n. 2, p.14, 2016.
- Borges, K. A.; Squissato, A. L.; Santos, D. Q.; Neto, W. B. Homogeneous catalysis of soybean oil transesterification via methylic and ethylic routes: Multivariate comparison. *Energy*, v. 67, p. 569-574, 2014.
- Callister Jr., W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução, *Editora LTC*. 2007.
- Castro, C. S.; Garcia, L. C. F.; Assaf, J. M. The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification. *Fuel Processing Technology*, v. 125, n. 3, p. 73-78, 2014.
- Christopher, L. P.; Kumar, H.; Zambare, V. P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. *Applied Energy*, v. 119, p. 497-520, 2014.
- CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. 2021. <Disponível em <http://www.conab.gov.br/>>.
- Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, BR 10 2012 002181-3, 2012.
- Cótica, L. F. Estudo das propriedades estruturais emagnéticas do sistema $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ submetido à moagem de alta energia. 2005. Tese (Doutorado em Física). Curso Associado de Doutorado em Física. Universidade Estadual de Maringa - UEM, Maringá, Paraná.
- Cuong, N. D.; Hoa, N. D.; Hoa, T. T.; Khieu, D. Q.; Quang, D. T.; Quang, V. V.; Hieu, N. V. Nanoporous hematite nanoparticles: Synthesis and applications for benzylolation of benzene and aromatic compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 582, p. 83-87, 2014.
- Damme, S. V.; Bram, S.; Contino, F. Comparison of biodiesel production scenarios with coproduction of triacetin according to energy and GHG emissions. *Energy Procedia*, v. 61, p. 1852-1859, 2014.
- Dutta, K.; Daverey, A.; Lin, J. Evolution retrospective for alternative fuels : First to fourth generation. *Renewable Energy*, v. 69, p. 114-122, 2014.
- Gabbot, P. Principles and Applications of Thermal Analysis. [s.l: s.n.], 2008.
- Gandía, L. M.; Arzamendi, G.; Reyero, I.; Zabala, S. Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Processing Technology*, v. 129, p. 147-155, 2015.
- Ghorbani, A.; Rahimpour, H. R.; Younes, G.; Zoughi, S.; Rahimpour, M. R. A Review of Carbon Capture and Sequestration in Iran: Microalgal Biofixation Potential in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 73-100, 2014.
- IEA - International Energy Agency. CO₂ emissions from fuel combustion *highlights*, (2016 edition). 2016. Disponível em <<http://www.iea.org>>.
- IUPAC. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v. 66, p. 1739, 1994.

- Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. R. A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion and flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.
- Jeenpadiphat, S.; Tungasmita, D. N. Esterification of oleic acid and high acid content palm oil over an acid-activated bentonite catalyst. *Applied Clay Science*, v. 87, p. 272-277, 2014.
- Poppe, J. K.; Fernandez-Lafuente, R.; Rodrigues, R. C.; Ayub, M. A. Z. Enzymatic reactors for biodiesel synthesis: Present status and future prospects. *Biotechnology Advances*, v. 33, n. 5, p. 511-525, 2015.
- Leofanti, G.; Padovan, M.; Tozzola, G.; Venturelli, B. Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, v. 41, p. 207-219, 1998.
- Lertpanyapornchai, B.; Ngamcharussrivichai, C. Mesostructured Sr and Ti mixed oxides as heterogeneous base catalysts for transesterification of palm kernel oil with methanol. *Chemical Engineering Journal*, v. 264, p. 789-796, 2015.
- Levec, J. Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy*, v. 123, p. 108-120, 2014.
- Likozar, B.; Levec, J. Effect of process conditions on equilibrium, reaction kinetics and mass transfer for triglyceride transesterification to biodiesel: Experimental and modeling based on fatty acid composition. *Fuel Processing Technology*, v. 122, p. 30-41, 2014.
- Liu, R.; Wang, C. A. Synthesis of aluminum-doped mesoporous zirconia with improved thermal stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 186, p. 1-6, 2014.
- Liu, W.; Yin, P.; Zhang, J.; Tang, Q. Biodiesel production from esterification of free fatty acid over PA/NaY solid catalyst. *Energy Conversion and Management*, v. 82, p. 83-91, 2014.
- Oliveira, H. S.; Almeida, L. D.; Freitas, V. A. A.; Moura, F. C. C.; Souza, P. P.; Oliveira, L. C. A. Nb-doped hematite: Highly active catalyst for the oxidation of organic dyes in water. *Catalysis Today*, v. 240, p. 176-181, 2015.
- Park, S.; Kim, H. J.; Lee, C. W.; Hee Jo Song, H. J. Sn self-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanobranched arrays supported on a transparent, conductive SnO_2 trunk to improve photoelectrochemical water oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 39, n. 29, p. 16459-16467, 2014.
- Pasupulety, N.; Rempel, G. L.; Ng, F. T. T. Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, v. 489, p. 77-85, 2015.
- Pontes, J. R. M.; Leal, E.; Costa, A. C. F. M. Estudo da atividade catalítica do composto cerâmico magnético $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para produção de biodiesel. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 15, n. 1, p. 43-49, 2020.
- Qi, F.; Xu, B.; Chu, W. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Heterogeneous catalytic ozonation of phenacetin in water using magnetic spinel ferrite as catalyst: Comparison of surface property and efficiency. *Journal of Molecular Catalysis. A, Chemical*, v. 396, p. 164-173, 2015.
- Rajendran, K.; Karunakaran, V.; Mahanty, B.; Sen, S. Biosynthesis of hematite

nanoparticles and its cytotoxic effect on HepG2 cancer cells. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 74, p. 376-381, 2015.

Ruales-Lonfat, C.; Barona, J. F.; Sienkiewicz, A.; Bensimon, M.; Vélez-Colmenares, J.; Benítez, N.; Pulgarín, C. Iron oxides semiconductors are efficient for solar water disinfection: A comparison with photo-Fenton processes at neutral pH. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 166-167, p. 497-508, 2015.

Satheesh, R.; Vignesh, K.; Suganthi, A.; Rajarajan, M. Visible light responsive photocatalytic applications of transition metal (M=Cu, Ni and Co) doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 2, n. 4, p. 1956-1968, 2014.

Shaikh, M.; Sahu, M.; Gavel, P. K.; Ranganath, K. V. S. Ferrites catalyzed aerobic oxidation of benzoin and its extension to enantioselective version. *Catcom*, v. 64, p. 18-21, 2015.

Silva, F. D. O.; Perrone, D. LWT - Food Science and Technology Characterization and stability of bioactive compounds from soybean meal. *LWT - Food Science and Technology*, v. 63, n. 2, p. 992-1000, 2015.

Silva, L. C. A.; Silva, E. A.; Monteiro, M. R.; Silva, C.; Teleken, J. G.; Alves, H. J. Effect of the chemical composition of smectites used in KF/Clay catalysts on soybean oil transesterification into methyl esters. *Applied Clay Science*, v. 102, p. 121-127, 2014.

Salimi, Z.; Hosseini, S. A. Study and optimization of conditions of biodiesel production from edible oils using $\text{ZnO}/\text{BiFeO}_3$ nano magnetic catalyst. *Fuel*, v. 239, n. 3, p. 1204-1212, 2019.

Sano, N.; Yamada, K.; Tsunauchi, S.; Tamon, H. A novel solid base catalyst for transesterification of triglycerides toward biodiesel production: Carbon nanohorn dispersed with calcium ferrite. *Chemical Engineering Journal*, v. 307, n. 1, p. 135-142, 2017.

Takehara, L. Caracterização geometalúrgica dos principais minérios de ferro brasileiros. 2004. Tese (Doutorado em Geociência). Programa de Pós-graduação em Geociências. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRS, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Taufiq-Yap, Y. H.; Hwa, S. T.; Rashid, U.; Islam, A.; Hussien, M. Z.; Teong, L. K. Transesterification of *Jatropha curcas* crude oil to biodiesel on calcium lanthanum mixed oxide catalyst: Effect of stoichiometric composition. *Energy Conversion and Management*, v. 88, p. 1290-1296, 2014.

Wang, Y.-Y.; Lee, D.-J.; Chen, B.-H. Low-Al Zeolite Beta as a Heterogeneous Catalyst in Biodiesel Production from Microwave-assisted Transesterification of Triglycerides. *Energy Procedia*, v. 61, p. 918-921, 2014.

Yogi, A.; Varshney, D. Cu doping effect of hematite ($\alpha\text{-Fe}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$): Effect on the structural and magnetic properties. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 21, p. 38-44, 2014.

Zanuttini, M. S.; Pisarello, M. L.; Querini, C. A. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. *Energy Conversion and Management*, v. 85, p. 407-416, 2014.

Zhang, L.; Zhou, Y.; Guo, J.; Wu, H.; Yang, X.; Wu, Y. Oxidative carbonylation of phenol to diphenyl carbonate by $\text{Pd}/\text{MO}-\text{MnFe}_2\text{O}_4$ magnetic catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 278, p. 129-133, 2015.

Capítulo 8

NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE Fe_3O_4 E CoFe_2O_4 PARA APLICAÇÃO COMO DISPOSITIVOS BIOMÉDICOS

Pascally Maria Aparecida Guerra de Araújo

Samuel Brito Ferreira Santos

Elvia Leal

Marcelino Guedes de Lima

Líbia de Sousa Conrado Oliveira

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: A busca por novas formas de tratamento tem permitido o desenvolvimento de dispositivos biomédicos específicos, e mais eficazes para diferentes aplicações *in vivo*. As nanopartículas magnéticas (NPMs), em especial as compostas por óxidos de ferro, têm sido os principais materiais cerâmicos estudados como dispositivo de carreamento de biomoléculas, em função do tamanho das partículas, estabilidade química, elevada área superficial e não citotoxicidade. Desta forma, neste capítulo está apresentado a síntese, via reação de combustão, de dois tipos de nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4 e CoFe_2O_4), objetivando a aplicação como dispositivo biomédico para carreamento de fármaco. As NPMs foram revestidas com o agente silano tetraetilortosilicato (TEOS) e o aminosilano 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTS). As amostras foram caracterizadas por técnicas de análise estrutural, morfológica, magnética e quanto a citotoxicidade. Por meio da análise de difração de raios X, observou-se que os revestimentos não alteraram a estrutura das amostras, apresentando-se como nanopartículas cristalinas. As bandas no espectro de infravermelho indicaram a presença dos grupos funcionais referentes aos revestimentos. A análise de medidas magnéticas comprovou o comportamento superparamagnético dos carreadores. O teste de citotoxicidade apresentou viabilidade celular $>70\%$, com um aumento dessa viabilidade para as partículas revestidas. Todas essas características permitiram compreender o potencial das NPMs revestidas com agentes silanos para aplicação como dispositivos biomédicos *in vivo*.

Palavras-chave: Dispositivos biomédicos, nanopartículas magnéticas, agente silano,

1. INTRODUÇÃO

A aplicação da nanotecnologia à medicina é considerada como revolucionária e está sendo explorada por seu potencial aplicação no desenvolvimento de novos carreadores de fármaco, como ferramenta no diagnóstico e tratamento de doenças (Garimella e Eltorai, 2017). Diante disso, diversas NPMs vêm sendo estudadas na busca de se obter novos dispositivos biomédicos, como a ferrita de cobalto CoFe_2O_4 (Ryu et al., 2015), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Lee et al., 2011), NiFe_2O_4 (Singh et al., 2012) e Fe_3O_4 (Sundar et al., 2014). Entre as NPMs, a magnetita (Fe_3O_4) e a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) têm recebido um notável interesse para aplicação como carreadores de fármacos específicos.

Entretanto, estes materiais apresentam como desvantagem a sua hidrofobicidade, e a falta de grupos funcionais para ligação direta com biomoléculas (Gnach e Bednarkiewicz, 2012). Além disso, as NPMs usadas como carreadores de fármaco, devem apresentar suas superfícies adequadamente revestidas para diminuir a toxicidade e evitar o reconhecimento destas pelo sistema mononuclear fagocitário (Liu et al., 2011).

Nesse contexto, as nanopartículas magnéticas têm sido revestidas com a sílica (SiO_2), formando estruturas do tipo *core-shell*, o que aumenta a sua estabilidade contra degradação/oxidação, biocompatibilidade, hidrofílicidade sendo um material promissor para a liberação de fármaco, protegendo o núcleo magnético, mantendo as propriedades magnéticas, diminuindo a agregação e aumentando o calor de emissão quando expostas ao campo magnético externo (Cendrowski et al., 2017), além de melhores propriedades de adesão e dispersão estável sob condições fisiológicas (Kango et al., 2013).

Baseado nesses aspectos, a motivação da pesquisa para apresentar este Capítulo se deu em: i) avaliar o uso das NPMs de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 sintetizadas por reação de combustão como carreadores de fármaco; ii) avaliar o efeito da modificação da superfície nas propriedades das NPMs; e iii) investigar a biocompatibilidade destes novos materiais via estudos *in vitro* e a liberação de fármaco.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Nanopartículas Magnéticas (NPMs)

As nanopartículas magnéticas (NPMs) são definidas como materiais com tamanho de partícula entre 1-100 nm, com uma elevada área de superfície específica, que favorece tanto a reatividade das NPMs com átomos dos centros ativos, quanto as tornam fáceis de serem manipuladas sob a influência de um campo magnético externo (Kanimozhi e Perinbam, 2013). Dependendo da composição química, da estrutura cristalina e do tamanho das partículas, estas nanopartículas podem exibir comportamento ferromagnético, ferrimagnético, paramagnético, diamagnético ou superparamagnético.

Ferromagnetismo é uma característica típica dos metais que apresentam alinhamento espontâneo dos seus dipolos magnéticos quando na ausência de campo magnético, podendo se manter orientado ao ser retirado o campo. Acima da temperatura de Curie (TC) que é a temperatura na qual a magnetização espontânea desaparece (Cullity e Graham, 1972), esse alinhamento é destruído e o material se comporta como um material paramagnético. Paramagnetismo é uma forma fraca de magnetismo e surge em materiais que possuem momentos magnéticos intrínsecos que não interagem entre si. Os momentos magnéticos encontram-se orientados aleatoriamente não havendo uma magnetização macroscópica líquida

ou global, com a aplicação de um campo magnético externo, ocorre o alinhamento dos dipolos na direção do campo (Earnshaw, 2009).

O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, que só persiste enquanto um campo magnético externo estiver aplicado. Na ausência do campo externo, os átomos de um material diamagnético têm momento nulo (Padilha, 2000). O ferrimagnetismo é resultante de um alinhamento espontâneo entre spins antiparalelos que não se cancelam resultando em uma forte magnetização permanente (Callister e Rethwisch, 2012) e é uma característica típica das cerâmicas ternárias contendo em torno de 70% em peso do óxido de ferro, na forma estrutural da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (Rane et al., 1994) e os 30% restantes são de outros óxidos compostos de metais de transição divalentes, (por exemplo CuO, NiO, ZnO, MnO e BaO) ou metais terras raras trivalentes (por exemplo Y_2O_3) (Costa et al., 2015).

Quando estes óxidos ternários exibem tamanho de partículas muito pequenas (aproximadamente 10-20 nm para alguns materiais), estas se assemelham a um monodomínio magnético e ocorre o fenômeno de magnetização espontânea em toda a partícula, a qual desmagnetiza espontaneamente por consequência de flutuações térmicas, apresentando assim, uma coercividade e indução remanente zero ($H_c = 0$ e $M_r = 0$). Esta denominação “superparamagnetismo” é dada pelo fato destes sistemas apresentarem propriedades análogas aos paramagnéticos, porém com momento magnético muito maior (Knobel et al., 2008).

Estas propriedades superparamagnéticas, são importantes em aplicações biológicas, especialmente quando é necessário para se evitar possíveis embolizações dos vasos capilares. Porém para as NPMs que apresentarem superparamagnetismo a aglomeração deve ser mínima entre as nanopartículas, o que é extremamente difícil, porque pelo fato de as partículas terem tamanho nanométrico estas apresentam alta energia de superfície o que causa uma forte atração entre as partículas coloidais, devido às forças de Van der Waals (Morel et al., 2013).

Outra propriedade importante em aplicações biomédicas é a dispersibilidade das NPMs em um meio líquido, estas devem dispersar em solventes hidrofílicos visto que, a alta dispersibilidade e estabilidade coloidal em um meio fisiológico aumenta o tempo de circulação e evita agregação. Assim, o pequeno tamanho, a alta dispersibilidade, a morfologia uniforme e o magnetismo das NPMs são normalmente necessários para a aplicação das nanopartículas magnéticas na área biomédica (Kango et al., 2013).

Atualmente, vários tipos de NPMs cerâmicas vêm sendo estudadas em aplicações como distribuição de fármaco (Thayyath et al., 2015), imagem de ressonância magnética (Jinxia et al., 2015), engenharia de tecidos (Ngadiman et al., 2015) e tratamento de câncer (Tietze et al., 2013) e imobilização de enzimas e biomoléculas (Atacan e Özaca, 2015).

2.1.1 Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

A ferrita de cobalto é o único ferroespinel do tipo inverso, $(\text{Fe}^{3+}) \{\text{Co}^{2+} \text{Fe}^{3+}\} \text{O}_4$, considerado como material magnético duro (*hard*), devido este material apresentar alta coercividade (H_c) e magnetização de saturação moderada (M_s), além de apresentar boa estabilidade química e dureza mecânica (Avazpour et al., 2015). Amiri e Shokrollahi (2013) reportaram que, materiais com valores de coercividade maior que 10^4 A/m (1256,64 Oe) são considerados magnéticos “duros”, apresentando magnetização permanente, não sendo, portanto, facilmente desmagnetizados (ímã permanente). Materiais com valores de coercividade menor que 500 A/m (6,28 Oe) são considerados “moles”, como por exemplo, a magnetita (FeFe_2O_4).

Segundo Amiri e Shokrollahi (2013) a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) apresenta boa capacidade de ser funcionalizada com fármaco, sendo aplicada em sistemas de distribuição de

fármaco, especialmente a quimioterapia e com potencial aplicação para uso terapêutico e diagnóstico na biomedicina. Estudos também relatam aplicações como carreadores de fármaco ativados magneticamente (Wu et al., 2011) e agentes de contraste para MRI (Sattarahmady et al., 2015).

2.1.2 Magnetita (Fe_3O_4)

A magnetita é um óxido ferroso constituído por dois tipos de íons ferrosos, Fe^{2+} e Fe^{3+} , possui estrutura de espinélio inverso com fórmula estrutural $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, sendo a fórmula estrutural mais utilizada a Fe_3O_4 . Nesta estrutura os spins emparelhados do Fe^{3+} localizados nos sítios tetraédricos e octaédricos distribuídos igualmente em direções opostas, se anulam gerando comportamento antiferromagnético nestas duas posições. Porém, os íons de Fe^{2+} estão desemparelhados na posição octaédrica, sendo, portanto, responsáveis pelo ferrimagnetismo deste material (Xu et al., 2013).

Quanto ao seu comportamento magnético, a magnetita é um tipo de ferrita mole, considerada magneto não permanentes ou de alta permeabilidade, ou seja, enquadrada no grupo de materiais que são facilmente magnetizados e desmagnetizados. O valor de coercividade para estas ferritas ocorre para campos baixos, $H_c \leq 10^3$ A/m (Costa et al., 2015).

As nanopartículas de magnetita fazem parte de um grupo importante para aplicações biotecnológicas e biomédicas devido à baixa toxicidade, estabilidade química e natureza não carcinogênica (Yuan et al., 2011), sendo utilizada em aplicações como carreador e transporte de fármacos (Sadighian et al., 2014), agente de contraste em ressonância magnética, radioterapia, transportador para as macromoléculas oligonucleótidas e enzimas (Kanimozhi e Perinbam, 2013).

Cientes da tamanha importância das NPMs, bem como embasados pela nobre aplicação como em dispositivos biomédicos, a expectativa com este capítulo é a contribuição para o desenvolvimento desta área tão pertinente à saúde comum.

3. METODOLOGIA

3.1 Material e Métodos

Os materiais utilizados na síntese das NPMs foram: o nitrato de ferro nonohidratado – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - PA 99%; nitrato de cobalto II trihidratado – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - PA 98%; glicina – $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ - PA 98,5%; ureia – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - PA 98%; 3-aminopropiltrimetoxissilano – $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3]$ - PA 97%; tetraetilortosilicato – $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - PA 99,99%; cloridrato de ciprofloxacino; álcool etílico absoluto - PA 99,5% e solução amônia a 1M - PA 99,9 %.

3.2 Síntese Química das NPMs

As NPMs foram obtidas por reação de combustão, a qual é baseada nos conceitos da química dos propelentes e explosivos, de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível $\Phi_e = 1$ (Jain et al., 1981).

A síntese das NPMs de magnetita (Fe_3O_4) foi feita por reação de combustão em cadinho de sílica vítrea, onde os reagentes nas quantidades estequiométricas correspondentes à composição desejada de Fe_3O_4 foram misturados e colocados em um reator de microondas modelo RMW-3 da Inovetech, sob atmosfera de nitrogênio, com fluxo constante de 900 mL/s.

Foi utilizado um tempo de purga de 5 min, e o tempo de permanência do produto dentro do equipamento após a reação explosiva foi de 5 min. As NPMs obtidas foram desaglomeradas em um almofariz e peneiradas em uma peneira 325 *mesh* (44 μm), em seguida foram encaminhadas para caracterizações.

A síntese das NPMs da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) foi feita em um reator cônico, de acordo com a metodologia proposta por Costa e Kiminami (2012). A reação ocorreu sob atmosfera oxidante e o combustível utilizado para síntese foi a ureia, a reação ocorreu a temperatura aproximada de 600 °C. O produto da reação foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 325 (abertura ABNT 45 μm), sendo posteriormente submetido às caracterizações.

3.3 Preparação das NPMs Híbridas

Para a obtenção das NPMs híbridas, inicialmente foi preparado uma solução magnética com 2,5 g das NPMs em estudo, diluídas em 100 mL de etanol, sob agitação ultrassônica por 30 min. O revestimento com TEOS e APTS foi baseada na metodologia proposta por Stöber et al. (1968) e Sadighian et al. (2014), com modificações.

Em um balão de três bocas de fundo redondo, foram adicionados 3 mL de TEOS à 6 mL do fluido magnético. À mistura, foram adicionadas 160 mL de etanol, 40 mL de água deionizada e foi gotejada uma solução de amônia a 1 mol/L para ajuste do pH em 11. A mistura permaneceu durante 12 horas em uma placa de agitação magnética da marca Fisatom modelo 713, à temperatura ambiente.

Após o tempo de 12 horas, as NPMs foram separadas por um ímã externo, sendo descartada a fase líquida. As NPMs foram lavadas com etanol e água deionizada, sendo centrifugadas simultaneamente por três vezes. O híbrido NPMs@TEOS foi seco a temperatura ambiente durante 12 horas. Após essa etapa, foram adicionados 4 mL de APTS a 4 g do híbrido NPMs@TEOS, sendo agitada mecanicamente por 6 horas, a temperatura de 60 °C, seguido de lavagem com etanol e água deionizada para se obter um pH em torno de 7,0. As NPMs foram separadas externamente, sendo em seguida lavadas com etanol e água, alternadamente, por três vezes para remoção do excesso de SiO_2 , obtendo-se as NPMs híbridas (NPMs@ SiO_2), revestidas com grupos -OH e - NH_2 reativos, onde foram caracterizadas posteriormente.

Na Tabela 1 estão descritos os códigos das amostras utilizadas neste trabalho e suas respectivas composições.

Tabela 1. Códigos das amostras e composições.

Códigos	Composições
CoF	CoFe_2O_4
CoFT	$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TEOS}$
CoFS	$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{APTS}$
FeF	Fe_3O_4
FeFT	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}$
FeFS	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TEOS}/\text{APTS}$

3.4 Caracterizações

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação CuK).

A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa. O tamanho de cristalito foi calculado a partir das linhas de alargamento de raios X principais de cada amostra por meio da deconvolução da linha de difração secundária do césio policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a Equação 1 de Scherrer (1918).

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Eq. (1)

em que, k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (0,9-1,0), λ é o comprimento de onda da radiação a ser utilizada (1,54 Å - Cu α), β é a largura à meia altura do pico (FWHM) e θ o ângulo de difração. O parâmetro β deve ser corrigido utilizando-se a Equação 2:

$$\beta = \sqrt{\beta^2_{\text{exp}} - \beta^2_{\text{inst}}}$$

Eq. (2)

3.4.2 Distribuição Granulométrica (DG)

Para a análise de distribuição e tamanho de partícula foi utilizado o equipamento analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific) que mede a granulometria na faixa de 0,3 nm a 8 μ m. O SZ-100 utiliza a técnica de dispersão dinâmica da luz para determinar o tamanho das partículas. Espalhamento de luz dinâmica é a medição de flutuações na intensidade de luz dispersa com o tempo. A leitura ocorreu por meio do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. Para esse ensaio 0,0015 g do material foi disperso em 10 mL de solução do defloculante sílica a 50 %.

3.4.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio foram obtidos num espectrofotômetro por transformada de Fourier (FTIR), modelo 660-IR da marca VARIAN, usando o método de transmissão com porta amostra da Pike e KBr como agente dispersante. Este ensaio foi realizado no Instituto de Química e Biotecnologia (IQB) da UFAL.

3.4.4 Medidas Magnéticas

A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente, no Laboratório de Ensaios Destrutivo e não Destrutivo do Instituto de Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). As características magnéticas tais como: magnetização de saturação (M_s), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_c) foram obtidos a partir do gráfico das histereses, observando-se o comportamento das curvas nas proximidades da origem do plano cartesiano.

3.5 Material e Métodos Utilizados para os Ensaios In Vitro dos Híbridos e Compósitos Híbridos (Carreadores de Fármaco)

3.5.1 Material e Métodos

A linhagem celular utilizada para os ensaios de citotoxicidade foram as células de ovário de hamster chinês de linhagem CHO-K1 (ATCC CCL-61) e extratos PEAD (controle negativo – não citotóxico) e o látex (controle positivo – citotóxico) na concentração de 200 mg/mL, preparados de acordo com o POP_TEC_002 – Preparação dos Extratos e POP_TEC_003 – Manutenção da Cultura Celular, além das normas ISO 10993-5 (*Biological Evaluation of Medical Devices – part 5 - Tests for in vitro cytotoxicity*) e ISO 10993-12 – (*Biological Evaluation of Medical Devices – part 12: Sample preparation and reference materials*).

Os ensaios de citotoxicidade dos compósitos híbridos por sua vez, foi realizado no Laboratório de Imunologia Celular & Bioquímica de fungos e protozoários (LICBfp) da Universidade Federal de São Paulo no Campus de Diadema.

A linhagem celular utilizada para os ensaios de citotoxicidade foram as células de ovário de hamster chinês (CHO-K1), provenientes da *American Type Culture Collection* (ATCC[®], CCL-61TM).

Os demais reagentes e materiais utilizados foram: soro fetal bovino (Vitrocell[®]); bicarbonato de sódio (Synth[®]); álcool polivinílico (PVA); solução de antibióticos contendo 10.000 UI/mL de penicilina e 10 mg/mL de estreptomicina (Vitrocell[®]); solução de tripsina-EDTA (1:250) (Vitrocell[®]); frasco de cultura celular (75 cm² e 150 cm², Nest[®] e TPP[®]); soro fisiológico 0,9% (m/v) (Baxter[®]); solução do corante vermelho neutro (NR) (50 µg/mL); solução de dessorção (49% (v/v) de água ultrapurificada, 50 % (v/v) de etanol (Synth[®]); ácido acético glacial (Synth[®]); polietileno de alta densidade (PEAD)- (CN); Látex natural - (CP).

3.5.2 Procedimento In Vitro – Citotoxicidade

O procedimento *in vitro* de citotoxicidade foi feito seguindo duas metodologias em Laboratórios diferentes, como descritos a seguir.

Os ensaios de citotoxicidade das NPM's de Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 , dos híbridos $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ e $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{SiO}_2$, foram realizados no Laboratório Biosíntese P&D do Brasil LTDA em São Paulo/SP de acordo com a parceria estabelecida com a Empresa JHS Laboratório Químico LTDA (JHS Biomateriais).

A citotoxicidade de uma amostra foi determinada pela porcentagem de células que permanecem viáveis, após a exposição da população celular a diversas concentrações do extrato da substância teste. Uma amostra é considerada citotóxica se a viabilidade celular (V.C.) resultante da exposição das células ao extrato de maior concentração for menor do que 70% (V.C. < 70%).

O ensaio de citotoxicidade dos compósitos híbridos por sua vez, foi realizado no Laboratório de Imunologia Celular & Bioquímica de fungos e protozoários (LICBfp) da Universidade Federal de São Paulo, no Campus de Diadema.

Os ensaios foram realizados de acordo com o *Guidance document on using cytotoxicity tests to estimate starting doses for acute oral systemic toxicity tests* (OECD 129, 2010).

A viabilidade celular foi calculada de acordo com a Equação (3):

$$VC(\%) = \left(\frac{OD_{sample}}{OD_{control}} \right) \times 100$$

Eq. (3)

onde VC é a viabilidade celular em porcentagem, OD_{sample} é a densidade óptica do extrato, $OD_{control}$ é a densidade óptica do controle de células do teste (OECD 129, 2010).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 1 encontram-se ilustrados os difratogramas de raios X das NPMs de CoFe_2O_4 (CoF) e Fe_3O_4 (FeF), revestidas com o TEOS (CoFT e FeFT) e com o TEOS+APTS (CoFS e FeFS).

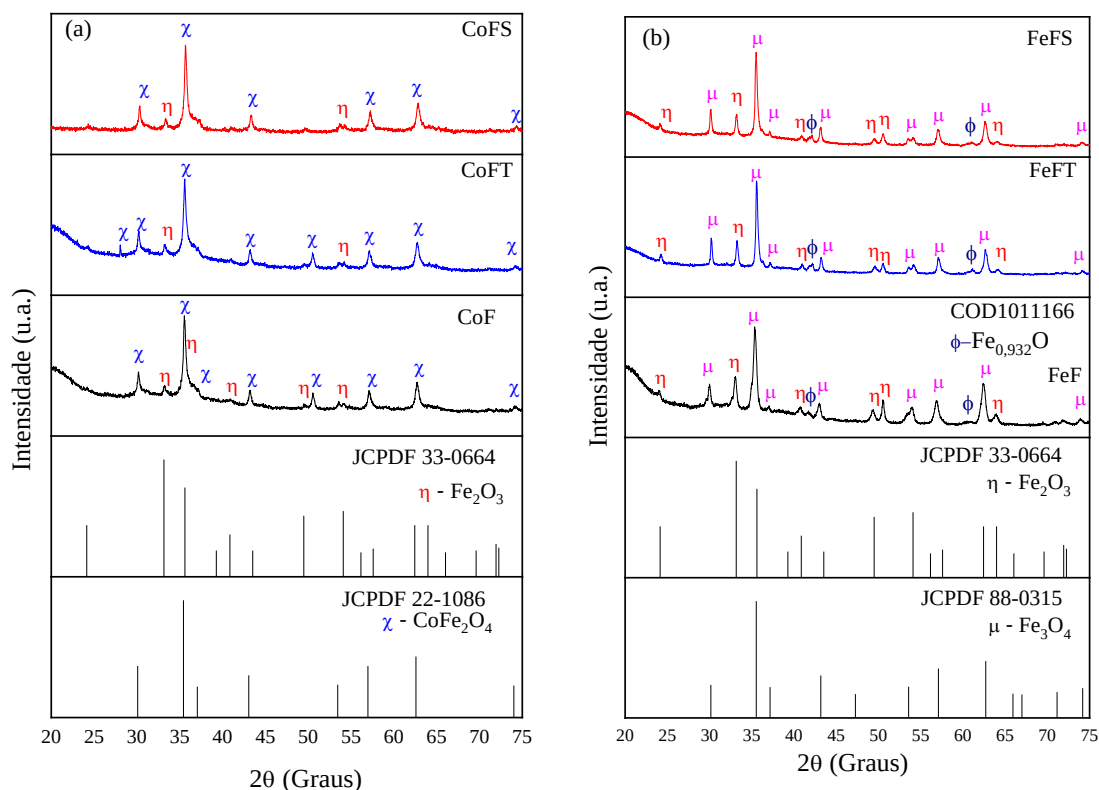


Figura 1. DRX: (a) Difratogramas das amostras e padrão a base de CoFe_2O_4 , (b) Difratograma das amostras e padrão a base de Fe_3O_4 . **Fonte:** Araújo, 2017.

Nos difratogramas das NPMs de CoF, revestidas com o TEOS (CoFT) e com o TEOS+APTS (CoFS), Figura (1a), observa-se a formação da fase da ferrita CoFe_2O_4 e traços de Fe_2O_3 (hematita) identificados mediante as fichas cristalográficas JCPDF 22-1086 e JCPDF 33-0664, respectivamente. Pode-se observar para todos os difratogramas a presença de picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a cristalinidade das amostras e sua característica nanoestrutural. Isso indica a eficiência da técnica de combustão em possibilitar a obtenção desses sistemas com características das partículas em nanoescala. Verifica-se também que a presença do TEOS ou mesmo do TEOS

associado ao APTS como fonte de SiO_2 usado para revestir as NPMs não interferiu na sua estrutura.

Resultado semelhante ao obtido neste trabalho, também foi observado por Nadeem et al. (2014) quando estudaram o efeito da matriz de sílica amorfa nas propriedades estrutural, magnética, e dielétrica de nanocompósitos de ferrita de cobalto/sílica $(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_{1-y}/(\text{SiO}_2)_y$ (em que $y = 10, 30, 50$ e 60%). Todos os picos das amostras apresentam estrutura do espinélio cúbico não observaram indícios de picos da matriz de SiO_2 apenas uma pequena saliência entre $2\theta = 20$ e 25° devido à sua natureza amorfa.

Covaliu et al. (2013) também ao estudarem a obtenção de materiais nanoestruturados híbridos de CoFe_2O_4 revestidos por biopolímeros *polivinilpirrolidona* (PVP) e polietilenoglicol (PEG) com a finalidade de aplicações biomédicas concluíram que os nanohíbridos obtidos preservaram a estrutura cristalina da ferrita. Estes resultados estão também em concordância com os resultados obtidos nesta pesquisa.

Já na Figura (1b), para as NPMs de FeF, revestidas com o TEOS (FeFT) e com o TEOS+APTS (FeFS) observa-se a formação da fase principal referente a Fe_3O_4 (μ) identificada mediante a ficha JCPDF 88-0315 e picos de traços da segunda fase referente a hematita (η) identificada pela ficha padrão JCPDF 33-0664 e traços da westite COD $\text{Fe}_{0,932}\text{O}$, de acordo com o banco de dados do difracto EVA em torno 42 e 61° . Pode-se observar para todos os difratogramas a presença de picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a cristalinidade das amostras e sua característica nanoestrutural, assim como para as amostras a base de ferrita de cobalto. Verificou-se também, que a presença do TEOS ou APTS não interferiu na sua estrutura.

Este resultado corrobora com os resultados observados por França et al. (2014) ao prepararem o híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{APTES}$ para imobilização da GOX. Os autores observaram a presença das fases magnetita (Fe_3O_4), e hematita (Fe_2O_3) e a presença do APTES não foi identificada nos espectros de DRX devido a sua característica amorfa. De modo que o processo de silanização não alterou a estrutura cristalina da amostra.

Majeed et al. (2014) quando sintetizaram nanopartículas de Fe_3O_4 silanizadas “*core shell*” para aplicação em hipertermia observaram que os difratogramas de DRX tanto das NPMs de Fe_3O_4 não revestidas quanto das NPMs $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$, preparados a $60, 80$ e 100°C apresentaram picos da estrutura cúbica correspondente a fase da magnetita (JCPDF 88-0315, $a = 8,375 \text{ \AA}$). Os ruídos observados para a amostra incorporada com a SiO_2 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$), foram atribuídos à presença de sílica amorfa na superfície das nanopartículas.

Na Tabela 2 estão apresentados os dados estruturais de cristalinidade e tamanho de cristalito para o pico de maior intensidade (311) – primeira ordem de difração - obtidos a partir dos resultados de DRX para as amostras sintetizadas. Observa-se que ao comparar os valores de cristalinidade e de tamanho de cristalito das NPMs com as hibridizadas ($\text{NPMs}@/\text{SiO}_2$) que, tanto a cristalinidade quanto o tamanho de cristalito, não apresentaram mudanças significativas, indicando que o revestimento não ocasionou alterações na estrutura das amostras em estudo, e que todas são formadas por nanocristais. As amostras a base de Fe_3O_4 apresentaram-se mais cristalinas.

A obtenção de NPMs revestidas com a SiO_2 também foi observada por Wang et al. (2011) quando obtiveram nanopartículas monodispersas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ pelo método de precipitação e o revestimento com SiO_2 pelo método de Stöber et al. (1968). Por meio do DRX, os autores observaram a formação da estrutura de espinélio cúbico nanocristalina formada pela CoFe_2O_4 e ausência de picos de SiO_2 devido à sua estrutura ser amorfa. Maleki et al. (2015) ao obterem novos híbridos, *core-shell* a base de Fe_3O_4 revestidas com sílica e

funcionalizado com ureia observaram a presença de estruturas nanocrystalinas em que a presença da SiO_2 não induziu mudança na estrutura da fase espinélio Fe_3O_4 .

Tabela 2. Cristalinidade e tamanho de cristalito para o pico de maior intensidade (311), para as NPM's CoF e Fe, revestidas com o TEOS e com o TEOS e APTS (Araújo, 2017).

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
CoF	66	31
CoFT	65	31
CoFS	64	30
FeF	74	25
FeFT	78	35
FeFS	78	36

4.2 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Na Figura 2 encontram-se ilustrados os espectros vibracionais na região do infravermelho, na faixa de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, amostras sintetizadas De acordo com a Figura (2a), verifica-se para as NPMs CoF duas bandas fracas de absorção atribuídas ao estiramento do grupo O-H, devido à água livre e/ou absorvida por volta de 1630 e 3660 cm^{-1} .

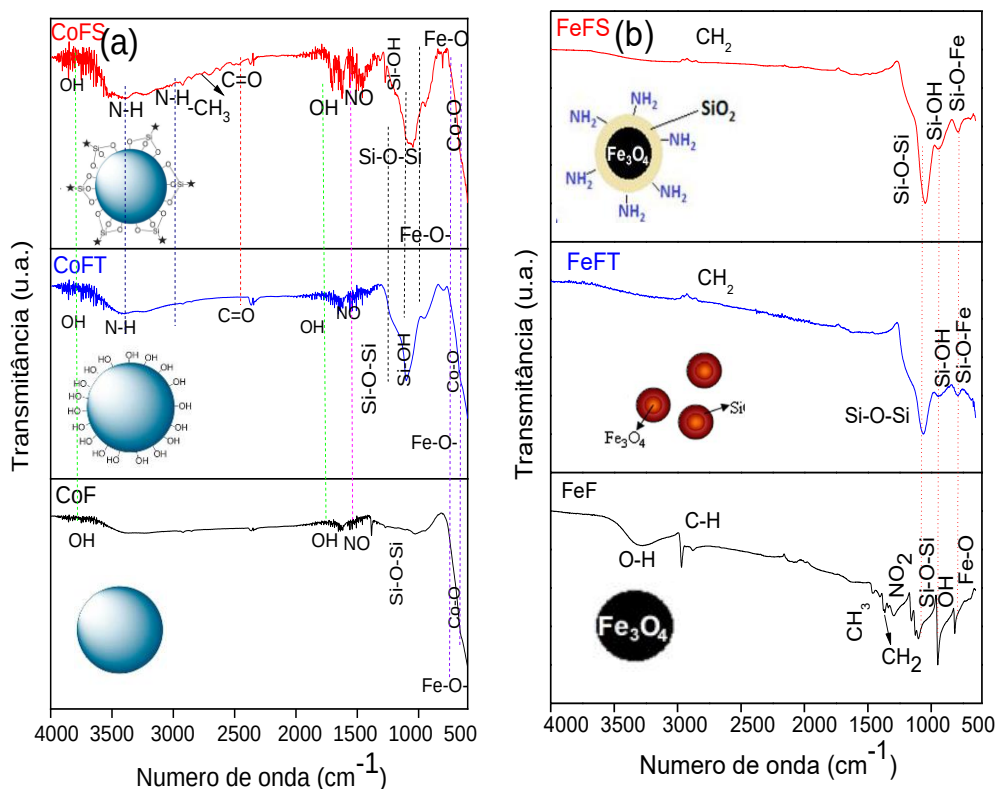


Figura 2. FTIR: (a) amostras CoF, CoFT e CoFS e (b) amostras FeF, FeFT e FeFS. **Fonte:** Araújo, 2017.

As bandas de O-H em torno de 1630 cm^{-1} referente às amostras (CoFT e CoFS) também foram atribuídas ao grupo Si-OH, pois o grupo O-H livre se liga ao silício do TEOS e

APTS. Outra banda fraca de absorção pode ser observada por volta de 1370 cm^{-1} atribuída à vibração da ligação N-O decorrente do nitrato usado para obtenção das NPMs, grupo este presente no produto da reação de combustão.

Na faixa de $1000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$, as bandas no infravermelho dos sólidos são geralmente caracterizadas por vibrações de íons na rede do cristal. As principais bandas, neste intervalo estão por volta de 566 e 440 cm^{-1} correspondente aos estiramentos Fe-O e Co-O (ν_1 e ν_2) dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso. Pode-se observar mediante os espectros, a presença destas duas bandas características da estrutura do espinélio para as NPM's sintetizadas e revestidas com o TEOS e APTS.

A presença das bandas ν_1 e ν_2 características dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio, obtidas neste trabalho corroboram com os resultados obtidos por Pon-On et al. (2011) quando promoveram a encapsulação de CoFe_2O_4 magnética em nanocompósitos de SiO_2 usando hidroxiapatita como moldes para carreador de fármaco. Os autores observaram uma ampla banda em 3416 cm^{-1} , devido à água absorvida sobre a superfície e bandas em 798 e 885 cm^{-1} causada pelas vibrações (alongamento) das coordenações tetraédricas e octaédricas dos íons CO^{+2} e Fe^{+3} .

Khandekar et al. (2011) quando estudaram as propriedades estruturais e elétricas das NPM's de cobalto sintetizada por reação de combustão e o efeito da temperatura de calcinação sobre as amostras sintetizadas. Os autores observaram estas duas bandas por volta de $740\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ e $460\text{-}490\text{ cm}^{-1}$.

Para as amostras revestidas com FeFT e FeFS observou-se a presença de grupos reativos capazes de promover a conjugação entre as NPMs e biomoléculas.

A amostra CoFT apresentou duas bandas de estiramentos Fe-O e Co-O (ν_1 e ν_2) dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso, uma banda de absorção larga em torno $3770\text{-}1781\text{ cm}^{-1}$ é atribuída à sobreposição nos estiramentos dos grupos funcionais O-H e/ou Si-OH e bandas em 2352 cm^{-1} e 1553 cm^{-1} correspondentes aos grupos CO e NO respectivamente. Observou-se também, a presença de bandas em torno de 1109 cm^{-1} que corresponde ao estiramento assimétrico do grupo -O-Si-O- e em 1350 cm^{-1} , 707 cm^{-1} , e 794 cm^{-1} proveniente de grupos silanóis resultantes do revestimento com o TEOS, precursor da sílica SiO_2 .

Para a amostra CoFS, observou-se que as bandas de absorção se encontram em torno $3808\text{-}1692\text{ cm}^{-1}$ atribuído à sobreposição nos estiramentos dos grupos funcionais O-H e/ou Si-OH e bandas em 2339 cm^{-1} e 1477 cm^{-1} correspondentes aos grupos CO e NO, respectivamente. Observou-se também, a presença de bandas em torno de 1060 cm^{-1} que correspondem ao estiramento assimétrico do grupo -O-Si-O- e em 1300 cm^{-1} , 455 cm^{-1} , e 942 cm^{-1} proveniente de grupos silanóis resultantes do revestimento com o TEOS e APTS, precursores da sílica SiO_2 . As bandas no intervalo de 566 e 477 cm^{-1} correspondente aos estiramentos Fe-O e Co-O (ν_1 e ν_2) dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina do espinélio inverso.

Pon-On et al. (2011) quando promoveram a encapsulação de CoFe_2O_4 magnética em nanocompósitos de SiO_2 usando HAp para carreador de fármaco; Kooti e Afshari (2012) ao prepararem um catalisador constituído por ácido fosfotúngstico suportado em nanopartículas de cobalto revestidos por sílica e por Tang et al. (2012), quando estudaram o compósito $\text{Co}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$ usando o agente de acoplamento silano metacrilato de 3-trimetoxissilil. Estes autores observaram bandas características do agente silano indicando que os grupos reativos foram introduzidos na superfície das nanopartículas, ou seja, as nanopartículas silanizadas foram formadas por uma reação entre o silano e os grupos hidroxilas da superfície das nanopartículas.

Na Figura (2b), pode-se notar por meio dos espectros de FTIR para as NPMs a base de Fe_3O_4 uma banda larga em torno de 3290 cm^{-1} corresponde às vibrações dos grupos (O-H), hidroxilas livres ou ligados ao hidrogênio, resultante da água fisicamente adsorvida. As bandas em torno de 1343 cm^{-1} , 2969 cm^{-1} , 1366 cm^{-1} estão relacionadas com às vibrações de estiramento do grupo CH_2 . A banda em torno de 1375 cm^{-1} corresponde ao grupo CH_3 . A banda em 1098 cm^{-1} corresponde ao grupo NO_2 . A banda de absorção em torno de 1390 cm^{-1} , observada é característica dos grupos O-H. A presença da magnetita é observada pela forte banda em 804 e 923 cm^{-1} , característica da vibração Fe-O.

Para as amostras FeFT, verificou-se a presença de bandas referentes ao grupo OH, indicando que estas bandas foram sobrepostas pelas bandas da SiO_2 e formando os grupos Si-OH. Uma pequena banda destacou-se em torno de 2957 cm^{-1} referente ao grupo CH_2 . Em 1056 cm^{-1} foi possível observar uma banda referente ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e em 960 cm^{-1} e em 816 cm^{-1} observou-se as bandas características da vibração Fe-O que confirmam a presença da Fe_3O_4 , conforme observado no DRX da Figura (1b).

Já para a amostra FeFS, observou-se a presença da banda de NO em 2933 cm^{-1} , e em 1450 cm^{-1} , além da banda referente ao alongamento simétrico da ligação Si-OH e em 1043 cm^{-1} a banda referente à vibração assimétrica da ligação Si-O-Si. As bandas características da vibração Fe-O podem ser observadas em 804 cm^{-1} e 923 cm^{-1} . Essas bandas são indicativas da existência de SiO_2 na amostra.

Estas bandas foram reportadas no trabalho de Sundar et al. (2014) quando promoveram a síntese e caracterização de nanopartículas de magnetita modificada para aplicação como carreadores de fármaco anticâncer; Pingarrón et al. (2012) quando estudaram a obtenção de nanopartículas magnéticas de magnetita funcionalizadas com o agente silano APTS para aplicação em biossensores; e, por Kumar et al. (2013) quando estudaram a obtenção de nanopartículas magnéticas de magnetita funcionalizadas com agentes silanos APTS e TEOS para aplicação em nanobiocatalisadores.

4.3 Distribuição Granulométrica

Na Figura 3 apresenta-se os valores de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalente em função do volume cumulativo das amostras. A distribuição granulométrica de todas as amostras encontra-se na faixa de 10 a 10000 nm.

Com relação às NPMs CoF observou-se uma distribuição larga, assimétrica e monomodal com tamanho mediano de partícula ($D_{50\%}$) = 57 nm. Após o revestimento com o TEOS, amostra CoFT, observou-se um aumento no tamanho de partícula, porém, com distribuição mais estreita e tamanho mediano ($D_{50\%}$) = 173 nm, resultando em um aumento em torno de 67%.

Após a adição TEOS e APTS, amostra CoFS, observou-se que o tamanho de partícula ($D_{50\%}$) passa a ser de 55% comparando a amostra CoFS com a amostra CoF, ocasionando uma pequena diminuição no tamanho de partícula de 3,5%, visto que o revestimento com TEOS e APTS tende a reduzir a área superficial pela formação de ligações covalentes entre as NPMs e o agente silano, que reveste as NPMs, favorecendo a um aumento no tamanho de partícula.

Na Figura 4 são apresentados os gráficos de distribuição dos diâmetros esféricos das partículas equivalente em função do volume cumulativo das amostras FeF, FeFT e FeFS. Observa-se, de modo geral que, as amostras apresentaram uma distribuição de partícula estreita, monomodal e simétrica, com tamanho mediano de partícula ($D_{50\%}$) = 180; 164 e 164 nm para as amostras FeF, FeFT e FeFS, respectivamente; ou seja, uma pequena redução

Capítulo 8 - Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 para aplicação como dispositivos biomédicos

em torno de 8,89%, quando comparamos a amostra sem revestimento com as amostras após revestimento.

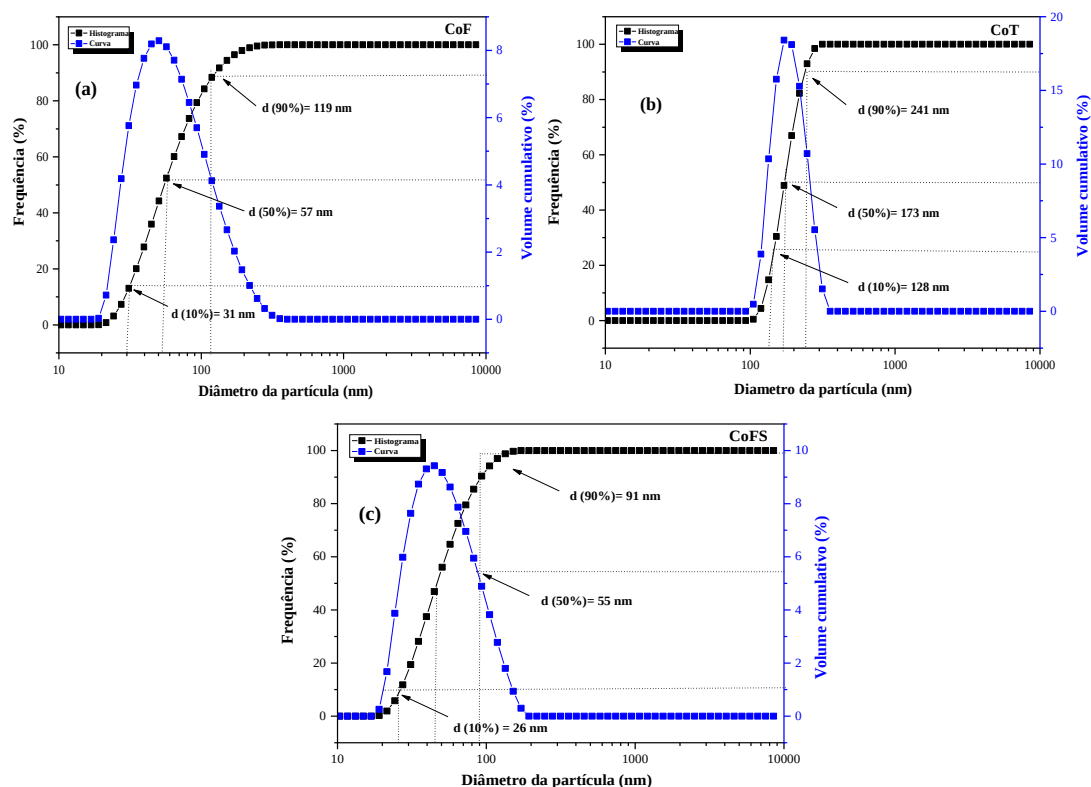


Figura 3. Distribuição granulométrica das amostras: (a) CoF, (b) CoFT e (c) CoFS. Fonte: Araújo, 2017.

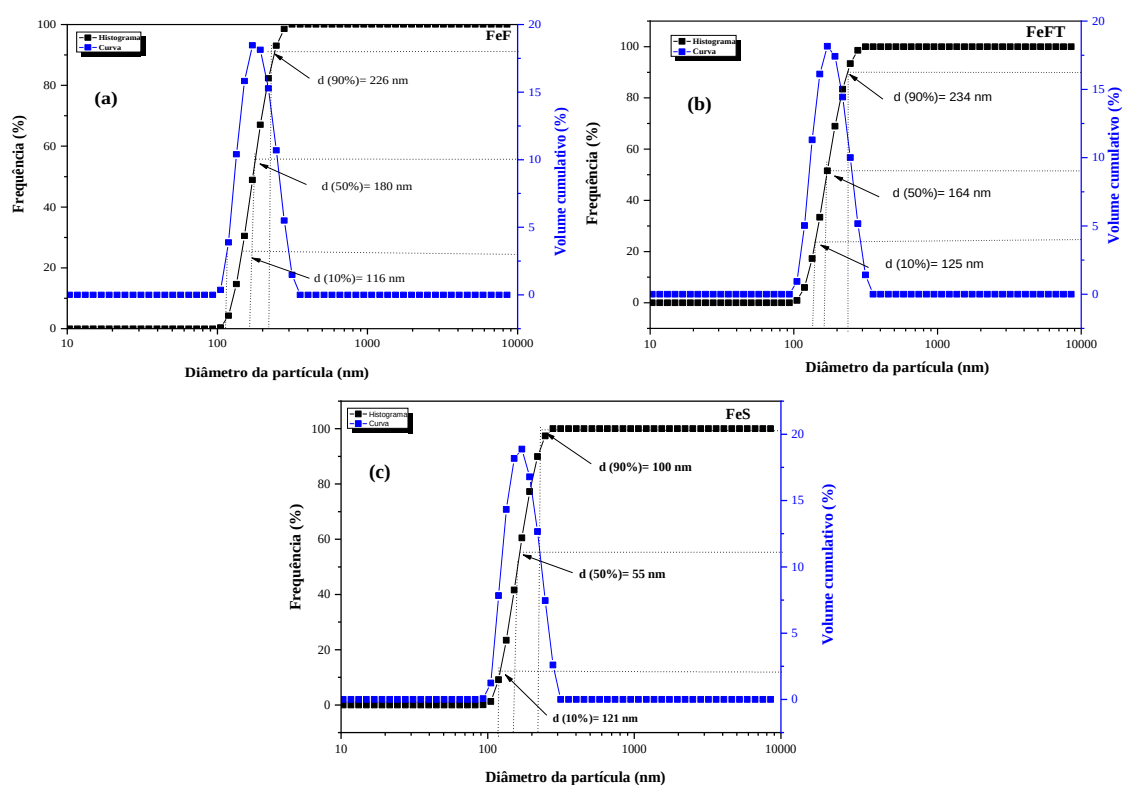


Figura 4. Distribuição granulométrica das amostras: (a) FeF, (b) FeFT e (c) FeFS. Fonte: Araújo, 2017.

Capítulo 8 - Nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 e CoFe_2O_4 para aplicação como dispositivos biomédicos

Na Tabela 3 está apresentado o tamanho dos diâmetros das partículas das amostras em estudo, de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90, obtidos a partir das Figuras 3 e 4. Os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto, o parâmetro D50% está relacionado ao tamanho médio de partícula (D_m).

Tabela 3. Diâmetros das partículas das amostras de acordo com os índices de distribuição (Araújo, 2017).

Amostras	D (10 %) nm	D (50 %) nm	D (90 %) nm
CoF	31	57	119
CoFT	142	173	241
CoFS	25,32	55	91
FeF	116	180	226
FeFT	125	164	234
FeFS	125	164	234

Por meio da Tabela 3 pode-se observar que o maior valor de D(50%) corresponde a magnetita e o menor valor de D(50%) corresponde ao fármaco. Observou-se ainda que os valores de D(50%) para as amostras que apresentam como NPMs de Fe_3O_4 , apresentaram maiores diâmetros de partícula visto que, o método de síntese usa a glicina que gera a obtenção de pós aglomerados esponjosos.

4.4 Medidas Magnéticas

Na Figura 5 está ilustrado o comportamento da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H) por meio do laço de histerese para as amostras sintetizadas.

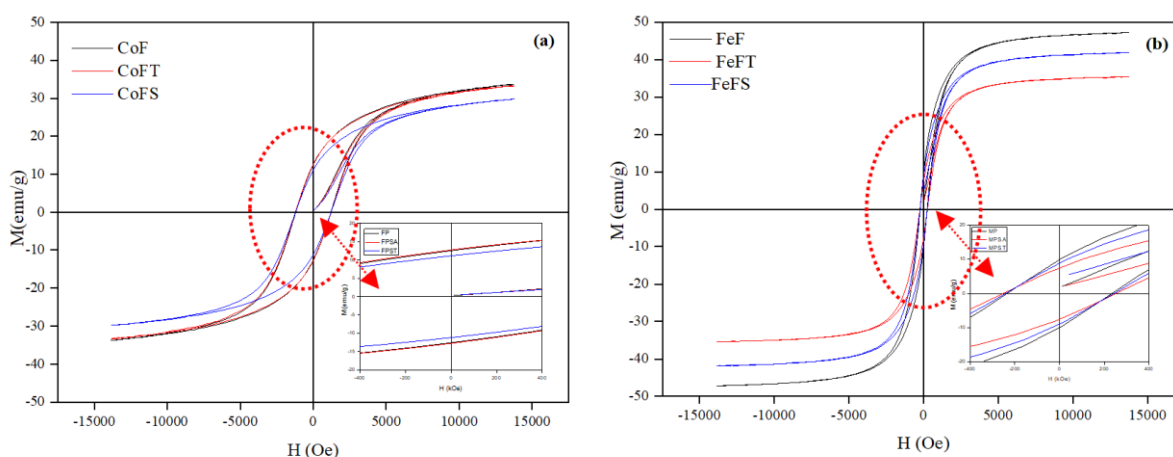


Figura 5. Curvas de histerese para: (a) CoF, CoFT, CoFS, (b) FeF, FeFT e (c) FeFS. **Fonte:** Araújo, 2017.

Para as amostras, observa-se um comportamento típico de materiais ferrimagnéticos, com formação de um laço (curva) de histerese bem definido, onde as amostras apresentam

uma magnetização de saturação (Ms), uma magnetização remanente (Mr) e um campo coercitivo (Hc). A diferença entre essas duas NPMs está no tipo de material magnético. A magnetita (Fe₃O₄) é um material magnético mole “*soft*” que magnetiza e desmagnetiza com baixos valores de campo aplicado, em torno de 258 Oe, Figura (5b), enquanto a ferrita de CoFe₂O₄ é um material magnético duro “*hard*” que magnetiza e desmagnetiza com valores de campo aplicado elevado, em torno de 1190 Oe, Figura (5a).

Já para as amostras revestidas, verificou-se que o comportamento foi o mesmo, ou seja, houve uma redução da magnetização de saturação após o revestimento. Os valores no campo desmagnetizante não apresentaram mudanças significativas. Isso é muito importante, pois indica que o revestimento não compromete o magnetismo das NPMs.

Sadighian et al. (2014) quando avaliaram as propriedades magnéticas das nanopartículas de Fe₃O₄, Fe₃O₄/TEOS/APTES (*core-shell*) e Fe₃O₄ TEOS/APTES - Doxorubicina-quitosana. Os resultados mostraram que todas as amostras exibiram propriedades superparamagnéticas. Os resultados indicam que todas as amostras possuem propriedades magnéticas suficientes para exibir uma resposta magnética suficientemente alta para direcionar as partículas para um local específico no corpo.

Zhang et al. (2015) reportaram a síntese do nanocompósito Fe₃O₄/SiO₂/hidroxiapatita para aplicação fotocatalítica e observaram mediante os resultados obtidos que a saturação magnética apresentou valores (Ms) de 79,1, 60,3 e 26,7 emu/g para Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂ e Fe₃O₄/SiO₂/hidroxiapatita, respectivamente. Os autores atribuíram a diminuição nos valores de (Ms) na ordem Fe₃O₄, Fe₃O₄/SiO₂ e Fe₃O₄ /SiO₂/hidroxiapatita a contribuição do volume da camada de revestimento não-magnético em relação ao volume total da amostra.

Em relação as NPMs designadas por FeF, FeFT e FeFS, observa-se uma redução de 11,26% e 24,92% da magnetização de saturação das amostras FeFT e FeFS quando comparada com NPMs FeF.

Todos os parâmetros magnéticos (magnetização de saturação-Ms, magnetização remanente - Mr, campo coercivo – Hc) determinados a partir da curva de M x H (magnetização em função do campo aplicado) estão descritos para todas as amostras em estudo na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros magnéticos referentes para as amostras em estudo antes e após revestimento com o TEOS e o TEOS+APTS simultaneamente (Araújo, 2017).

Amostras	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Mr/Ms
CoF	33,65	12,55	1200,17	0,37
CoFT	29,78	11,13	1216,74	0,37
CoFS	33,23	12,71	1231,02	0,38
FeF	47,15	9,95	234,43	0,21
FeFT	41,84	8,88	242,16	0,21
FeFS	35,40	7,47	252,88	0,21

No que diz respeito às NPMs de CoFe₂O₄, observou-se uma redução na magnetização de saturação de 11,50% e de 1,25% das amostras após revestimento, CoFT e CoFS, respectivamente, quando comparadas com às NPMs CoF.

Assim, mesmo após o revestimento com o TEOS e APTS, as amostras mantiveram suas características magnéticas, ou seja, as NPM's continuaram sendo fortemente atraídas pelo campo magnético, indicando, assim, a obtenção de um material híbrido com características magnéticas promissoras para uso na biomedicina como carreador de fármaco.

4.5 Citotoxicidade

Na Figura 6 são expostas a viabilidade celular das NPMs FeF, FeFS, CoF e CoFS, frente aos controles negativo, PEAD, e positivo, látex natural, citotoxicidade.

Por meio da Figura (6a), observou-se que a viabilidade celular foi superior a 70%, para as amostras FeF e FeFS, não apresentando diferenças significativas. Já na Figura (6b), pode-se observar que tanto as NPMs CoF quanto o híbrido CoFS apresentaram viabilidade celular superior a 70%, onde a adição dos revestimentos (TEOS E APTS) contribuiu para um aumento da viabilidade celular das amostras de 75,3% para 106,4%, uma vez que a sílica reveste o núcleo magnético, diminui a tensão superficial das cargas, diminuindo a aglomeração/oxidação, enquanto o APTS cria pontos de conjugação biológica, sítios ativos – NH_2 , para conjugação com fármacos e outras biomoléculas.

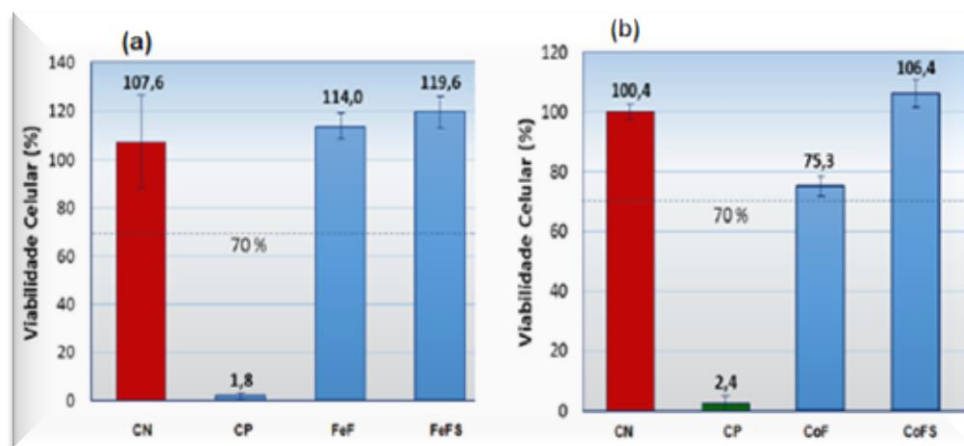


Figura 6. Gráfico da viabilidade celular para as amostras. Fonte: Araújo, 2017.

5. CONCLUSÕES

Foram obtidas com sucesso as nanopartículas magnéticas (NPMs) da Fe_3O_4 por reação de combustão em forno microondas e da CoFe_2O_4 por reação de combustão em escala piloto, e híbridos NPM's@ SiO_2 (core-shell) com características estruturais, morfológicas e magnéticas promissoras como materiais precursores na obtenção de carreadores do fármaco ciprofloxacino.

REFERÊNCIAS

Araújo, P. M. A. G. Preparação de compósitos híbridos para aplicação como carreadores de fármaco no tratamento da Osteomielite. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais/Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2017.

Amiri, S.; Shokrollahi, H. The role of cobalt ferrite magnetic nanoparticles in medical science. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, p. 1-8, 2013.

AVazpour, L.; Khajeh, M. A. Zandi.; Toroghinejad, M.R.; Shokrollahi, H. Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG precursor-based route and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 637, p. 497-503, 2015.

Atacan, K.; Özacar, M. Characterization and immobilization of trypsin on tannic acid modified Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 128, p. 227-236, 2015.

Cendrowski, K.; Sikora, P.; Zielinska, B.; Horszczaruk, E.; Mijowska, E. Chemical and thermal stability of core-shelled magnetite nanoparticles and solid silica. *Applied Surface Science*, v. 407, n. 15 p. 391-397, 2017.

Cullity, B. D.; Graham, C. D. Introduction to magnetic materials. *Addison Wesley Publishing Company*, 1972.

Callister, JR., W. D. E Rethwisch, D. G. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 8ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2012.

Dantas, J.; Costa, A. C. F. M.; Freitas, N. L.; Viana, K. M. S. Cerâmicas magnéticas e suas aplicações em processos químicos com ênfase no biodiesel. Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: Uma Abordagem Multidisciplinar. *Ed. Interciência*, Cap 22, p. 519-548, 2016.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Depósito de patente. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, nº BR 10 2012 002181-3.

Covaliu, C. I.; Jitaru, I.; Paraschiv, G.; Vasile, E.; Biriş, S.; Diamandescu, L.; Ionita, V.; Iovu, H. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder Technology*, p. 415-426, 2013.

Earnshaw, A. Introduction to magnetochemistry. Academic Press Inc.1968. Edition. ed. *Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.*, 2009.

França, T. C. P.; Dantas, B. B.; Viana, K. M. S.; Santos, P. T. A.; Costa, A. C. F. M. Preparation and Characterization of Hybrid Fe_3O_4 /APTES for Immobilization of GOX. *Materials Science Forum*, v. 798-799, p. 460-465, 2014.

Garimella, R.; Eltorai, A. E.M. Nanotechnology in orthopedics. *Journal of Orthopaedics*, v. 14, n. 1, p. 30-33, 2017.

Gnach, A.; Bednarkiewicz, A. Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges. *Nano Today*, v. 7, p. 532-563, 2012.

JaIn, S. R.; Adiga, K. C.; Pai Verneker, V. A new approach to thermo chemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixture. *Combustion. Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

Jinxia, A. N.; Zhang, X.; Guo, Q.; Zhao, Y.; Wu, Z.; Li, C. Glycopolymer modified magnetic mesoporous silica nanoparticles for MR imaging and targeted drug delivery. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 482, p. 98-108, 2015.

- Kango, S.; Kalia, S.; Celli, A.; Njugunad, J.; Habibi, Y.; Kumar, R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic–inorganic nanocomposites-A review. *Progress in Polymer Science*, v. 38, p. 1232-126, 2013.
- Kanimozhi, S.; Perinbam, K. Synthesis of amino-silane modified superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and its application in immobilization of lipase from *Pseudomonas fluorescens* Lp1. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 1830-1836, 2013.
- Knobel, M.; Nunes, W. C.; Socolovsky, L. M.; Biasi, E. D.; Vargas, J. M.; Denardin, J. C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 8, p. 2836-2857, 2008.
- Kooti, M.; Afshari, M. Phosphotungstic acid supported on magnetic nanoparticles as an efficient reusable catalyst for epoxidation of alkenes. *Materials Research Bulletin*, v. 47, p. 3473-3478, 2012.
- Khandekar, M. S.; Kambale, R. C.; Patil, J. Y.; Kolekar, Y. D.; Suryavanshi, S. S. Effect of calcination temperature on the structural and electrical properties of cobalt ferrite synthesized by combustion method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p.1861-1865, 2011.
- Kumar, K. S.; Seenuvasan, M.; Malar, C. G.; Preethi, S.; Balaji, N.; Iyyappan, J.; Kumar, M. A. Fabrication, characterization and application of pectin degrading Fe₃O₄–SiO₂ nanobiocatalyst. *Materials Science and Engineering C*, 2013.
- Lee, K-J.; An, J-H.; Shin, J-S.; Kim, D-H.; Yoo, H-S.; Cho, C-K.; Biostability of γ -Fe₂O₃ nano particles Evaluated using an in vitro cytotoxicity assays on various tumor cell lines. *Current Applied Physics*, v. 11, p. 467-471, 2011.
- Liu, G.; Wang, Z.Y.; Lu, J.; Xia, C.C.; Gao, F. B.; Gong, Q.Y.; Song, B.; Zhao, X.N.; Shuai, X.T. Chen, X.Y.; Ai, H.; Gu, Z.W. Low molecular weight alkyl-polycation wrapped magnetite nanoparticle clusters as MRI probes for stem cell labeling and in vivo imaging. *Biomaterials*, v. 32 p. 528-537, 2011.
- Majeed, J.; Pradhan, L.; Ningthoujam, R. S.; Vatsa, R. K.; Bahadur, D.; Tyagi, A. K. Enhanced specific absorption rate in silanol functionalized Fe₃O₄ core–shell nanoparticles: Study of Fe leaching in Fe₃O₄ and hyperthermia in L929 and HeLa cells. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 122, p. 396-403, 2014.
- Maleki, A.; Alrezvani, Z.; Maleki, S. Design, preparation and characterization of urea-functionalized Fe₃O₄/SiO₂ magnetic nanocatalyst and application for the one-pot multicomponent synthesis of substituted imidazole derivatives. *Catalysis Communications*, v. 69, p. 29-33, 2015.
- Morel, M.; Martínez, F.; Mosquera, E. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles from mineral magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 343, p. 76-81, 2013.
- Nadeem, K.; Krenn, H.; Sarwar, W.; Mumtaz, M. Comparison of surface effects in SiO₂ coated and uncoated nickel ferrite nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 677-681, 2014.
- Ngadiman, N. H. A.; Idris, A.; Irfan, Muhammad.; Kurniawan, D.; Yusof, N. M.; Nasiri, R. γ -Fe₂O₃ nanoparticles filled polyvinyl alcohol as potential biomaterial for tissue engineering scaffold. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 49, p. 90-104, 2015.

OECD. 2010. Test No. 129. Guidance document on using cytotoxicity tests to estimate starting doses for acute oral systemic toxicity tests. ENV/JM/Mono (2010).

Padilha, A. F. Materiais de Engenharia Microestrutura e Propriedades. 2000.

Pingarrón, J. M.; Díez, P.; Villalonga, R.; Villalonga, M. L. Supramolecular immobilization of redox enzymes on cyclodextrin-coated magnetic nanoparticles for biosensing applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 386, p.181-188, 2012.

Pon-On, W.; Charoenphandhu, N.; Tang, I-M.; Jongwattanapisan, P.; Krishnamra, N.; Hoonsawatf, R. Encapsulation of magnetic CoFe_2O_4 in SiO_2 nanocomposites using hydroxyapatite as templates: A drug delivery system. *Materials Chemistry and Physics*, v. 131, p. 485-494, 2011.

Ryu, J. H.; Hong, S.; Lee, H. Bio-inspired Adhesive Catechol-conjugated Chitosan for Biomedical Applications: A Mini Review. *Acta Biomaterialia*, Available online 28 august 2015.

Sadighian, S.; Rostamizadeh. K.; Hosseini-Monfared. H.; Hamidi. M. Doxorubicin-conjugated *core-shell* magnetite nanoparticles as dual-targeting carriers for anticancer drug delivery, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 117, p. 406-413, 2014.

Sattarahmady, N.; Zare, T.; Mehdizadeh, A.R.; Azarpira, N.; Heidari, M.; Lotfi, M.; Heli, H. Dextrin-coated zinc substituted cobalt-ferrite nanoparticles as an MRI contrast agent: *In vitro* and *in vivo* imaging studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 129, p.15-20, 2015.

Scherrer, P. Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgensrahlen. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. *Nachr Ges Wiss Goettingen, Math-Phys Kl.* 1918:98-100. German.

Singh, J.; Srivastava, M.; Kalita, P.; Malhotra, B. D. A novel ternary $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{CuO}/\text{FeO}$ -chitosan nanocomposite as a cholesterol biosensor. *Process Biochemistry*, v. 47, p. 2189-2198, 2012.

Stöber, W.; Fink, A. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62-69, 1968.

Sundar, S.; Mariappan, R.; Piraman, S. Synthesis and characterization of amine modified magnetite nanoparticles as carriers of curcumin-anticancer drug. *Powder Technology*, v. 266, p. 321-328, 2014.

Tang, Y.; Wang, X.; Zhang, Q.; Li, Y.; Wang, H. Fabrication and characterization of high solid content $\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{PVP}$ composite nanofibers by direct-dispersed electrospinning. *Synthetic Metals*, v. 162, p. 309-313, 2012.

Thayyath, S.; Anirudhan, P.; Divya, L.; Nima, J. Synthesis and characterization of silane coated magnetic nanoparticles/glycidylmethacrylate-grafted-maleated cyclodextrin composite hydrogel as a drug carrier for the controlled delivery of 5-fluorouracil. *Materials Science and Engineering: C*, v. 55, p. 471-481, 2015.

Tietze, R.; Lyer, S.; Dürr, S.; Struffert, T.; Engelhorn, T.; Schwarz, M.; Eckert, E.; Göen, T.; Vasylyev, S.; Peukert, W.; Wiekhorst, F.; Trahms, L.; Dörfler, A.; Alexiou, C. Efficient drug-

delivery using magnetic nanoparticles -biodistribution and therapeutic effects in tumour bearing rabbits, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. p. 961-971, 2013.

Wu, H.; Liu, G.; Wang, X. Zhang, J.; Chen, Y.; Shi, J.; Yang, H.; Hu, H.; Yang, S. Solvothermal synthesis of cobalt ferrite nanoparticles loaded on multiwalled carbon nanotubes for magnetic resonance imaging and drug delivery. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 3496-3504, 2011.

Xu, Y.; Zhou. Y.; Ma, W.; Wang, S.; Li. S. Highly sensitive and selective Off-On fluorescent sensor based on functionalized $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ nanoparticles for detection of Zn^{2+} in acetonitrile media. *Applied Surface Science*, v. 276, p. 705-710, 2013.

Yan, S.; Zhang, X.; Sun, Y.; Wang, T.; Chen, X.; Yin, J. In situ preparation of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles inside nanoporouspoly (L-glutamic acid)/chitosan microcapsules for drug delivery. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 113, p. 302-311, 2014.

Wang, H.; Huang, J.; Ding, L.; Li, D. P.; Han, Y. A facile synthesis of monodisperse $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2$ nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 257, p.107-7112, 2011.

Zhang, C.; Si, S.; Yang, Z. Facile synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ /molecularly imprinted hydroxyapatite nanocomposite and its enhanced photocatalytic degradation of target contaminant. *Separation and Purification Technology*, v. 143, p. 88-93, 2015.

Capítulo 9

INFLUÊNCIA DO TIPO DE PRECURSOR NA SÍNTESE POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO DO ZnO DOPADO COM ÍONS DE Fe^{2+} E Fe^{3+} VISANDO A OBTENÇÃO DE SMDs

Lucius Vinicius Rocha Machado

Itallo Campos Gonçalves de Moraes

Ana Flávia Felix Farias

Manoel Ribeiro da Silva

Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: Neste Capítulo é abordado a avaliação da influência do tipo de precursor utilizado na síntese do ZnO dopado com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} por reação de combustão, visando a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMDs). Na síntese foram usados como precursores o nitrato de ferro III, acetato de ferro II e sulfeto de ferro III. Os produtos foram caracterizados quanto a estrutura, morfologia e medidas magnéticas. Durante as reações de sínteses foram mensurados o tempo e a temperatura de combustão, em que os resultados indicaram que o tipo de precursor provocou alterações nessas condições reacionais. Através dos difratogramas de raio X foram observados a formação da fase ZnO, além de traços de segunda fase magnetita para as amostras dopadas com acetato de ferro II e sulfato de óxido de zinco. Entretanto para a amostra dopada com nitrato de ferro III, mostrou apenas a presença da fase principal do ZnO, indicando o precursor (nitrato de ferro), foi eficiente na diluição dos íons de Fe^{3+} na rede do ZnO. O tipo de precursor utilizado alterou significativamente a morfologia do ZnO dopado, mudando da forma de tubos hexagonais para forma de novelos, placas e bastonetes. As amostras apresentaram comportamento de materiais magnéticos a temperatura ambiente, com magnetização de saturação, remanescente, campo coercitivo (1,65 emu/g, 0,0072 emu/g e 32 Oe; 5,9 emu/g, 0,9 emu/g e 118 Oe/ 2,75 emu/g, 0,11 emu/g e 29 Oe) respectivamente para as amostras dopadas com nitrato de ferro III, acetato de ferro II e sulfeto de ferro III.

Palavras-chave: Semicondutores magnéticos diluídos, ZnO, fonte de ferro, reação por combustão.

1. INTRODUÇÃO

Materiais semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) têm atraído grande interesse de pesquisadores, devido ao seu potencial de aplicação em armazenagem na indústria microeletrônica por possuir propriedades magnéticas e magnéticas simultâneas (Mayrinck et al., 2020; Bhalla, MacDonald e Culcer, 2019). Esses materiais são constituídos por uma matriz com propriedades semicondutora, a qual aliada à presença de dopantes com propriedades magnéticas intrínsecas formam um novo material com ambas as propriedades associadas, o que agrega maior versatilidade ao produto final. Dentre as principais matriz usadas temos o ZnO, SnO_2 , InSb entre outros (He, Tian e Luo, 2019; Kudrin et al., 2019; Salkar, Tangsali e Gad, 2021).

As primeiras pesquisas sobre semicondutores magnéticos diluídos tiveram origem no final da década 1980, com a dopagem de compostos do grupo II-VI, tais como, CdTe, ZnSe, CdSe, e CdS com íons de metais de transição substituindo os cátions na rede hospedeira. Contudo, estes materiais tornaram-se pouco atrativo, devido a sua baixa temperatura de Curie. Alguns anos depois Dietl et al. (2000) previram o comportamento magnético a temperatura ambiente para os semicondutores óxido de zinco (ZnO) e nitreto de gálio (GaN) dopados com Mn.

A matriz de ZnO é uma escolha popular na indústria para uso como diodos emissores de luz (LED), diodos *laser*, fotodetectores, fotovoltaicos, tintas, produtos beleza, dispositivos de memória spintrônica, entre outros. O ZnO, também conhecido como zincita, passou a ter bastante destaque, devido principalmente a sua não toxicidade, propriedade semicondutora, *gap* largo ($E_g \sim 3,37$ eV), abundância na crosta terrestre e facilidade de processamento (Özgur et al., 2005; Barick et al., 2014; Bahadur et al., 2010; Sarkheil et al., 2018; Danabas et al., 2019). Além disso, apresenta tamanho relativamente grande energia de ligação de excitons (60 meV), o que o torna um material promissor para dispositivos ópticos baseados em efeitos excitônicos. A dopagem com transição íons metálicos mudam as propriedades das nanopartículas de ZnO por introdução de defeitos intrínsecos do doador (Kumari et al., 2021).

O ZnO puro é conhecido como um material diamagnético. Porém, quando associado à utilização de metais de transição (como: Mn, Co, Fe, Cr, V e Ni), tem os orbitais parcialmente preenchidos (Danabas et al., 2019; Erkai et al., 2019) e desenvolvem propriedades magnéticas atrativas a aplicações no campo da spintrônica. Dentre estes dopantes utilizados para fornecer magnetismo, o Ferro tem sido bastante utilizado, por ter valores de magnéton de Bohr $4\mu_B$ e $5\mu_B$. Trabalhos recentes em ZnO dopado com Fe revelam que o estado magnético do composto depende da concentração de dopagem, bem como do processo de síntese. O Fe que tem um dos momentos magnéticos máximos, portanto é a escolha correta como dopante para trazer o máximo magnético efeito em óxidos metálicos. Também afeta o *gap*, portanto, influencia muito as propriedades ópticas.

Propriedades de condutividade elétrica e dielétrica em função da frequência e temperatura de obtenção NPs de ZnO dopado com Fe, foram exploradas por Saadi et al. (2021), e que sugerem fortemente que são NPs muito funcionais para as aplicações de armazenamento elétrico. O *gap* e as propriedades ópticas de NPs de ZnO dopados com Fe, estudadas por Samanta et al. (2020), mostra claramente um incremento com dopagem em comparação com ZnO não dopado. Ele também mostra propriedades de emissão de luminescência com dopagem e as amostras com ordenação antiferromagnética e ferromagnética apóia o uso de tais materiais em dispositivos eletromagnéticos modernos.

Com relação às técnicas de processamento utilizadas para obtenção do ZnO, tanto puro como dopado, existem várias, dentre as quais, as mais citadas temos: mistura de óxidos (Sahoo, et al., 2019), co-precipitação (Arguello et al., 2019, Pramothkumar et al., 2021), sol-gel (Peña et al., 2019; Hamid et al., 2019; Amari et al., 2019), síntese hidrotérmica (Gonzalo

et al., 2019), spray pirólises (Baéz et al., 2020), rádio frequência (RF) *magnetron sputtering* (Zhang et al., 2011) e deposição por vapor químico em material orgânico (MOCVD) (Rahman et al., 2020; Abbasi et al., 2020; Kumar et al., 2020).

Destes métodos citados, a reação por combustão merece destaque, principalmente por ser um processo simples, não necessitar de múltiplas etapas de processamento, reação rápida entre os reagentes e o combustível, possibilita a obtenção de sistemas cerâmicos com tamanhos de partículas em escala nanométrica (Costa et al., 2009; Dantas et al., 2017). Além de todas estas vantagens, ainda possibilita a produção de sistemas cerâmicos com reprodutibilidade em escala piloto de produção variando de 10 a 200 g de produto por bateladas de reação (Costa, 2009; Vieira et al., 2014; Dantas et al., 2021).

O produto sintetizado por reação de combustão poderá ter suas propriedades influenciadas pela condição em que as reações são conduzidas, ou seja, o tipo de fonte de aquecimento, tipo de recipiente, tipo e quantidade de precursores utilizados na reação, quantidade e tipo de combustível influenciará diretamente na cinética reacional, na quantidade de gases de combustão gerada, o que afetará diretamente a temperatura e o tempo de combustão. Estes parâmetros são decisivos na formação da estrutura e morfologia do produto final, o que define suas propriedades (Anitha et al., 2018; Laxmi et al., 2019).

Então, no caso específico de dopagem do ZnO com Fe usando o método de síntese por reação de combustão, vários fatores devem ser avaliados. No caso do magnetismo, por exemplo, os íons de Fe^{3+} possui momento magneto de ($5\mu\text{B}$), enquanto os íons de Fe^{2+} ($4\mu\text{B}$), assim, em termos de similaridade ao Zn, para que ocorra a formação da solução sólida parcial com maior limite de solubilidade, os íons de Fe^{2+} são mais promissores, devido ao raio iônico ($0,63\text{\AA}$), estrutura cristalina (hexagonal), eletropositividade e valência semelhante aos íons de Zn^{2+} (raio iônico $0,60\text{\AA}$) (Callister, Jr., 2020).

Portanto, este Capítulo tem como objetivo apresentar uma avaliação da influência do tipo de precursor como fonte de íons de Fe na dopagem do ZnO sintetizado por reação de combustão, visando a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD). Para esse fim, análise estrutural, morfológica e magnética foram investigadas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para as sínteses, foram utilizados os reagentes oxidantes (nitrato de ferro III, acetato de ferro II e/ou sulfato de ferroso II) e como combustível, o reagente redutor foi a ureia. Os reagentes foram misturados em um cadinho de sílica vítrea com capacidade de 200 mL, nas proporções mássicas obtidas para cada reagente de acordo na química dos propelentes e explosivos, utilizando os cálculos estequiométricos estabelecido no presente estudo, com coeficiente estequiométrico, $\Phi = 1$, como reportado por Batista et al. (2020) e buscando uma dopagem de 0,4 mol de Fe no ZnO. A combustão ocorreu sobre um aquecedor elétrico (marca cherubim de 800 W de potência e temperatura aproximada 600°C) usado como fonte de aquecimento externa. Os parâmetros das sínteses, temperatura e tempo de reação, foram mensurados usando um pirômetro digital de forma *online*. O produto da combustão foi posteriormente desaglomerado em peneira 325 (abertura $45\ \mu\text{m}$) e submetido às caracterizações.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X usando um difratômetro Shimadzu (modelo D6000, radiação CuK) que opera com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 40 kV e 40 mA de corrente. Os difratogramas foram obtidos na faixa 2θ de 5° a 75° em passo de $0,02^{\circ}$ com tempo de passo de 1 segundo, na temperatura ambiente de 25°C . Para identificação das fases formadas foi utilizado o programa *Crystallographica Search-Match*

versão 2,1,1,1 com fichas cristalográficas (JCPDF). O tamanho de cristalito foi calculado pelo programa Cristalito versão 1.0.0 Beta e os parâmetros de rede da célula unitária e cristalinidade foram calculados utilizando o programa XRD 6000. Para a identificação e análise semiquantitativa dos óxidos presentes nas amostras em estudo utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca Shimadzu.

As análises morfológicas das amostras foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo XL30 FEG Philips equipado com microanálise e um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, marca Philips, modelo Megellan 400L. Para a caracterização do tamanho de partículas, tamanho e distribuição de aglomerados, foi utilizado o equipamento Mastersizer 2000 da Malvern Instruments que opera na faixa de 0,02 µm a 2000 µm.

A determinação do valor da área superficial foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, usando o equipamento NOVA 3200. O tamanho médio das partículas foi calculado usando os dados de área superficial considerando a partícula esférica e sem rugosidade, pela equação (1) proposta por Santos, 2020.

$$D_{\text{BET}} = 6 / D_t \cdot S_{\text{BET}} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde D_{BET} é o diâmetro esférico equivalente (nm), D_t é a densidade teórica para o ZnO, igual a 5,672 g/cm³, extraído da ficha catalográfica JCPDS 36-1451 e S_{BET} área superficial (m²/g).

A caracterização magnética foi feita utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), modelo 7404 da Lake Shore, com campo magnético máximo aplicado de 13700 G à temperatura ambiente.

Os resultados foram reportados em triplicata, as quais foram designados por NZA, NZB e NZC para o ZnO sem dopante; NFA, NFB e NFC para o ZnO dopado com nitrato de ferro III; AFa, AFb e AFc para o ZnO dopado com acetato de ferro II e SFA, SFB e SFC para o ZnO dopado com sulfato ferroso II. Os valores médios e os respectivos desvios padrões resultante das amostras feitas em triplicata, foi indicado pela letra “m”.

3. RESULTADOS

Na Figura 1 está ilustrada a variação da temperatura em função do tempo das reações de obtenção das amostras de ZnO puro e dopado com fonte de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ (de acordo com tipo de precursor nitrato, acetato e/ou sulfato) utilizado para três medições que são representadas pelas letras A, B e C. Para todas as amostras verificou-se um comportamento semelhante, em que as temperaturas começam com baixos valores e de forma oscilatória crescente, até atingem à temperatura de ignição, a partir de então, surge a formação de chama de coloração amarela e em seguida, a temperatura aumenta, oscilando até alcançarem as temperaturas máximas de combustão, em que permanecem oscilando até o final da reação, sem explosão. Apenas a amostra de ZnO dopado com acetato de ferro II (Figura 1c), apresentou um comportamento mais estável, apresentando um pico de máxima temperatura de combustão bem definido e finalizando sem a formação da chama.

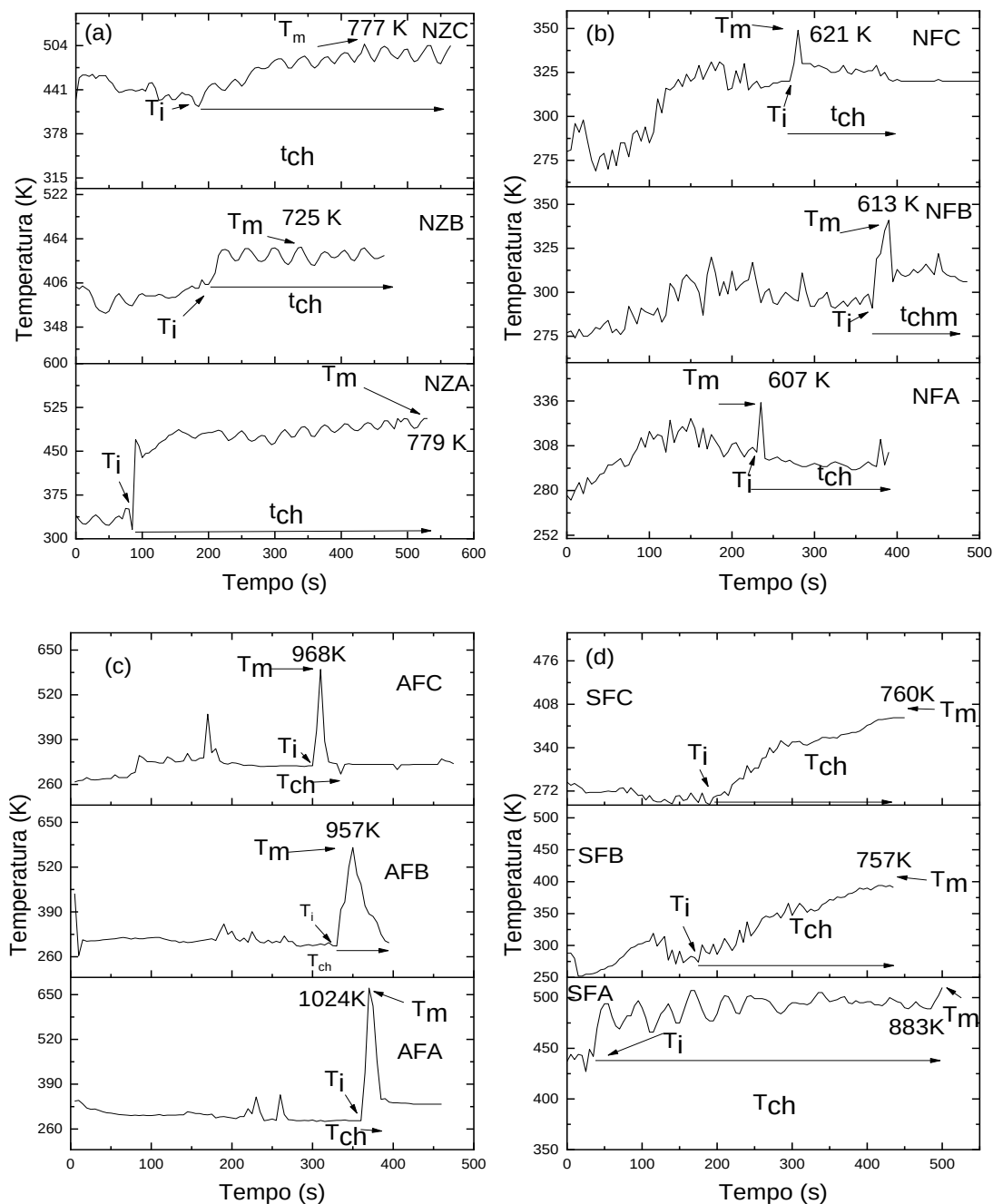


Figura 1. Variação de temperatura versus tempo reacional do: (a) ZnO; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Na Tabela 1 estão apresentados os valores médios e seus respectivos desvios padrões dos parâmetros de sínteses, determinados a partir da Figura 1: temperatura máxima (T_m), temperatura máxima armazenada no pirômetro (T_{max}), tempo que atingiu a temperatura máxima (t_m), temperatura de ignição (T_i), tempo que atingiu a ignição (t_i), tempo de chama de combustão (T_{ch}), tempo de reação (t_r) e cor da chama.

De acordo com os dados observados na Tabela 1 e comparando com os valores obtidos para o ZnO puro, pode-se verificar que a T_{max} aumentou para as amostras AFm e SFm e uma reduziu para a amostra NFm. Pode-se verificar também que os seguintes parâmetros de

síntese diminuíram nas amostras NFm, AFm e SFm: T_i (19,5%, 21% e 14%), T_{ch} (63%, 89% e 9,5%) e t_r (12%, 15% e 11%), respectivamente.

Tabela 1. Parâmetros de síntese.

Parâmetros da combustão	NZm	NFm	AFm	SFm
T_m (K)	760 ± 30	614 ± 70	883 ± 36	703 ± 70
T_{max} (K)	$834 \pm 7,2$	631 ± 12	954 ± 23	861 ± 50
t_m (s)	455 ± 96	302 ± 80	347 ± 30	450 ± 40
T_i (K)	683 ± 50	579 ± 37	572 ± 16	600 ± 98
t_i (s)	152 ± 62	290 ± 72	330 ± 30	142 ± 93
T_{ch} (s)	360 ± 93	133 ± 24	40 ± 19	326 ± 119
t_r (s)	520 ± 52	458 ± 53	443 ± 27	462 ± 34
Cor da chama	Amarela	Amarela	Amarela	Amarela

Na Figura 2 estão ilustrados os difratogramas de raios X para as amostras de ZnO pura e dopadas com Fe^{2+} e Fe^{3+} de acordo com tipo de precursor utilizado, com suas respectivas comparações com fichas cristalográficas padrões. Pode-se observar nas Figuras 2a e 2b, para as amostras NZm (ZnO puro) e o ZnO dopado NFm (nitrato de ferro III) apresentaram apenas fase principal do ZnO, com estrutura da wurtzita identificada mediante a ficha cristalográfica JCPDF 36-1451. Isto mostra que a dopagem de 0,4 mol de Fe^{3+} em substituição aos íons de zinco possivelmente não extrapolou o limite de solubilidade. Isso se deu provavelmente porque o raio iônico do Fe^{3+} 0,49 Å ser 18% inferior ao raio iônico do zinco (0,60 Å).

Comparando estes resultados com o estudo de Ribeiro (2016), que sintetizou ZnO dopado com metais de transição Fe, Co e Mn pelo método sol-gel em concentração de 0,05 mol, verifica-se que a reação de combustão utilizada no presente trabalho possibilitou utilizar maior concentração de dopante (0,4 mol de Fe^{3+}) com nitrato de ferro III (NFm), sem formar segunda fase no ZnO dopado dentro do limite de detecção do DRX. Além do mais a temperatura máxima de chama da combustão alcançada foi 358°C próximo ao valor reportado pela temperatura utilizada por Mandal et al. (2006) quando relataram que foi possível obter ZnO dopado com Fe monofásico pelo método de reação química pirofórica a temperatura de 350°C. Isso indica uma boa eficiência do método de combustão utilizado que favoreceu a formação da fase única em concentrações de Fe^{3+} superior ao reportado Mandal et al. (2006).

Para as demais amostras dopadas, além da fase ZnO, foram identificadas as fases magnetita (FeFe_2O_4) com padrão JCPDF 86-1350 na amostra AFm (Figuras 2c) e a fase sulfato de óxido de zinco $\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$ com padrão é JCPDF 16-821 para a amostra SFm (Figuras 2d). De acordo com as regras de Hume-Rothery que estabelece a formação de solução sólida (Calister Jr., 2020), o ferro II deveria substituir os íons de Zn^{2+} mais facilmente que os íons de Fe^{3+} , visto que o Fe^{2+} possui mesma valência e raio iônico mais próximo ao Zn^{2+} (raios iônicos de 0,60 nm; 0,63 nm e 0,49 nm para Zn^{2+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente). Porém isso não aconteceu devido às características do acetato e do sulfato que possuem baixa solubilidade, o que dificulta a homogeneização dos íons entre si (menor difusão) com o combustível durante a reação de combustão. Também outro fator que pode ter contribuído para a segregação da segunda fase, magnetita (FeFe_2O_4), foi o alto volume de gases gerado durante a combustão com esses dois precursores utilizados, principalmente para a fonte de acetato de ferro, que promoveu a redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} , fato esse também observado por Diniz (2015) quando sintetizou magnetita por reação de combustão.

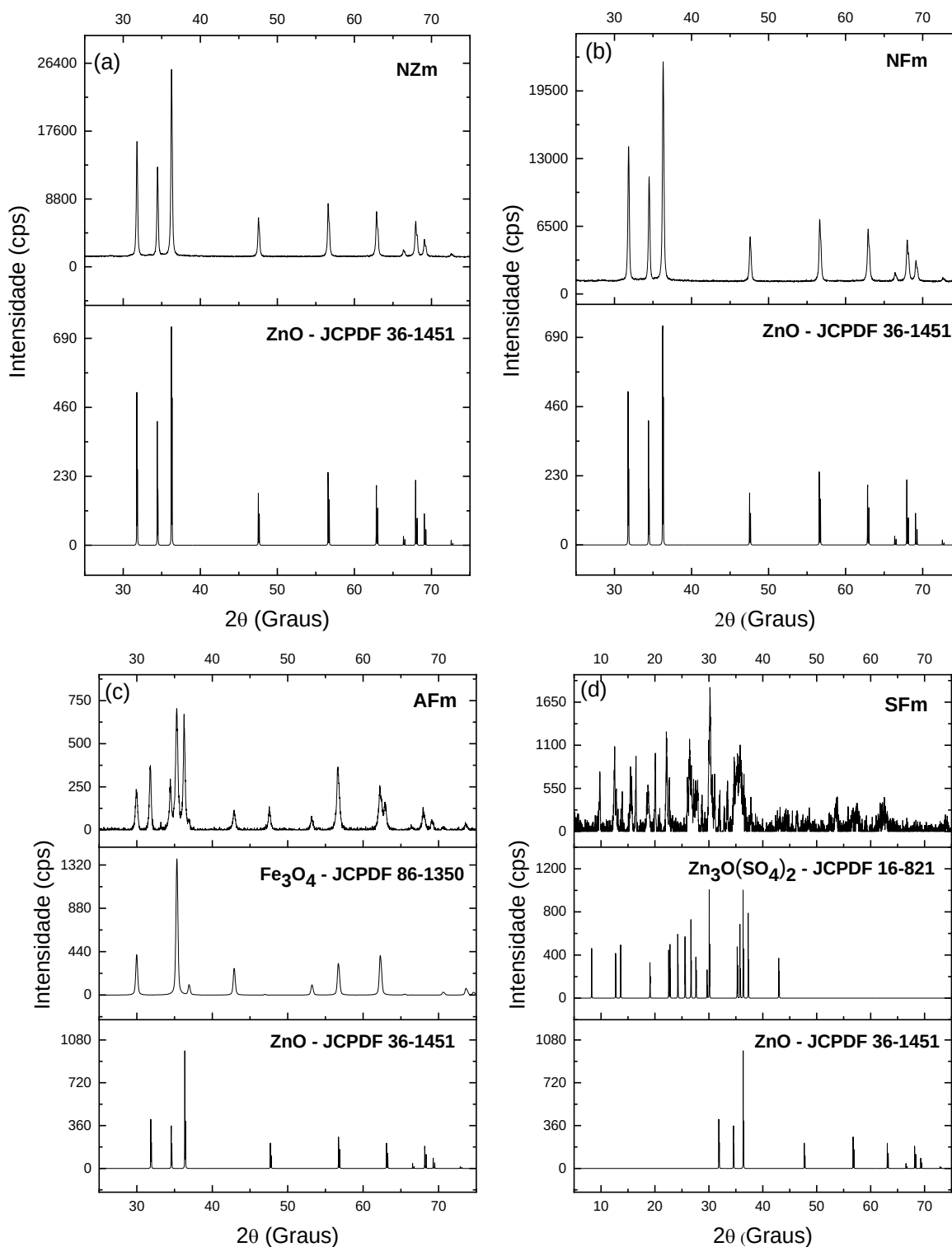


Figura 2. Difratomogramas das amostras de: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Na Tabela 2 estão apresentados os valores de cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetros de rede determinado a partir dos dados de DRX para as amostras em estudo. Pode-se observar que o tamanho do cristalito variou entre 30 nm a 39 nm. Então, verifica-se que o

Capítulo 9 - Influência do tipo de precursor na síntese por reação de combustão do ZnO dopado com íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} visando a obtenção de SMDs

acetato de ferro mesmo com temperatura de combustão (954 ± 23) superior ao ZnO puro ($834 \pm 7,20$) formou segunda fase e apresentou uma diminuição do tamanho de cristalito. Enquanto, que o nitrato e sulfato de ferro apresentaram um aumento no tamanho de cristalito. No caso da amostra dopada com o sulfato ferroso (SFm) o tamanho de cristalito foi superior mesmo apresentando $T_{\text{máx}}$ (861 ± 50) semelhante a amostra não dopada ($834 \pm 7,20$) e com presença de fase secundária. Para a amostra dopada com nitrato de ferro, verifica-se uma menor $T_{\text{máx}}$ (631 ± 12), o produto é monofásico e apresentou o maior valor de tamanho de cristalito. Então pode-se inferir que o tipo de precursor utilizado influenciou as características reacionais durante a síntese, o que interfere decisivamente na característica estrutural do produto. Para a cristalinidade, observou-se um pequeno aumento com a introdução do ferro em todos os sistemas.

Tabela 2. Medidas da cristalinidade, tamanho do cristalito e parâmetro de rede.

Amostras	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (101) (nm)	Parâmetros de Rede (Å)
NZm	57	33	$a = b = 3,25$ e $c = 5,21$
NFm	78	39	$a = b = 3,18$ e $c = 5,20$
AFm	75	30	$a = b = 3,18$ e $c = 5,20$
SFm	65	37	$a = b = 3,20$ e $c = 5,20$

Em relação aos parâmetros de rede verificou-se uma redução dos mesmos para todas as dopagens com os precursores de ferro comparando-se com o ZnO puro. Isto possivelmente pode ser devido às diferenças dos raios iônicos do ferro III (49 Å), ferro II (63 Å) e o raio do zinco II (60 Å). Porém a amostra com sulfato de ferro foi a que mostrou a menor diferença. Este fato, também foi observado por Saleh et al. (2013).

Na Tabela 3 são apresentados os percentuais de óxidos presente nas amostras NFm, AFm e SFm, determinado por fluorescência de raios X (EDX). Verifica-se que o percentual de óxidos foram próximos aos valores dos reagentes utilizados na reação. Para a quantidade de dopante, as variações percentuais variaram de 7% a 14%, sendo a variação mais significativa, na amostra AFm. No sistema SFm, nota-se uma elevada porcentagem de impurezas, entretanto 23,5% correspondem ao SO_3 , que é constituinte provenientes da fase secundária sulfato de óxido de zinco, advindo do reagente dopante sulfato de ferro II, o qual não é eliminado na reação, havendo então a reação entre os precursores, o enxofre e o oxigênio presente no ambiente durante a síntese. Esses resultados estão em concordância com os resultados relatados no difratograma de raio X (Figura 1d).

Tabela 3. Valores percentuais de óxidos presentes nos produtos obtidos por EDX. Quantidades experimentais de ZnO, dos dopantes (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) e as respectivas impurezas.

Produto	ZnO (teórico)	ZnO (%)	Dopante (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) (%)	*Impurezas (%)
NZm	100%	99,8	0,0	0,2
NFm	60%	66,0	33,7	0,3
AFm	60%	59,2	40,7	0,1
SFm	60%	43,4	32,1	24,5

*Impurezas: MnO e SO_3 , MnO, CaO, ScO_3 e P_2O_5 .

Na Figura 3 estão ilustradas as micrografias eletrônicas de varredura, obtidas para as amostras NZm, NFm, AFm e SFm. De forma geral, verificou-se para todas as amostras analisadas, a presença de partículas pequenas sobrepostos em partículas maiores, formando aglomerados de tamanhos irregulares, sem porosidade entre partículas, sem e com pré-sinterização.

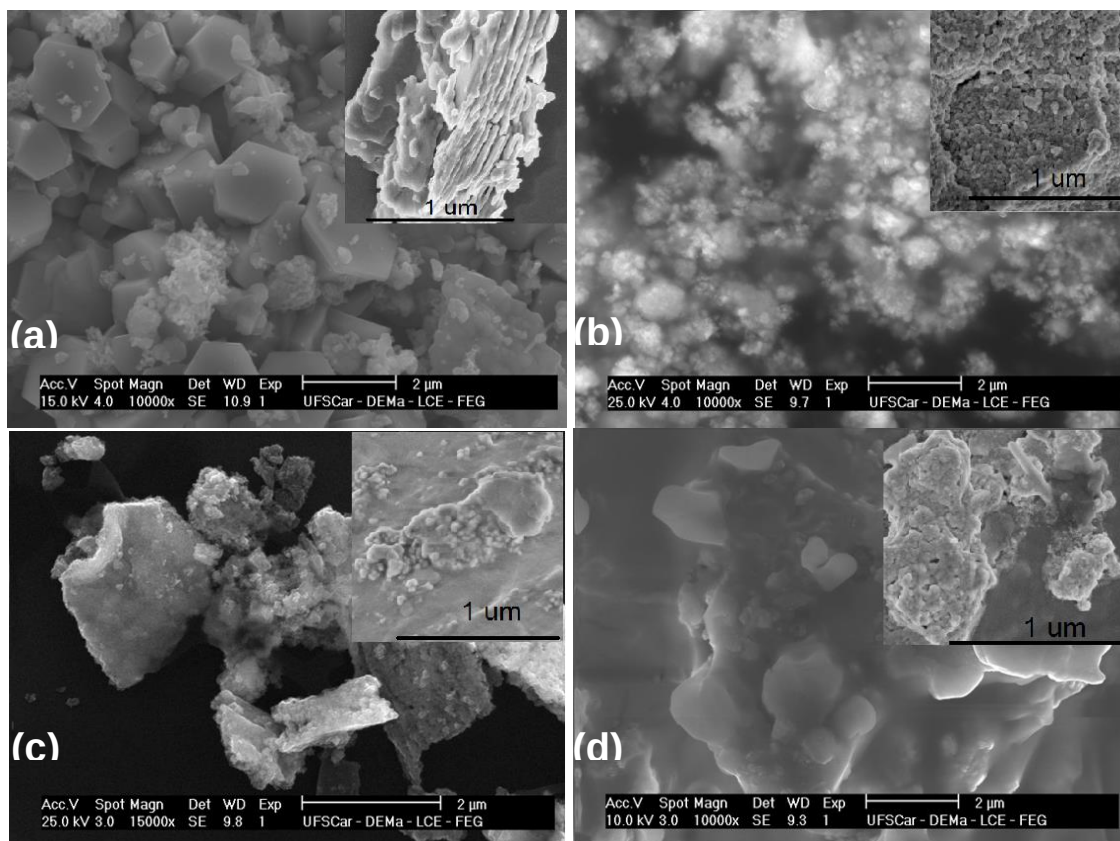


Figura 3. MEV: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Para as amostras de ZnO dopada com nitrato de ferro III (NFm) (Figuras 3b), observa-se uma larga distribuição nos formatos dos aglomerados, com aglomerados irregulares, na forma de novelo, frágeis (fácil desaglomeração entre as partículas formadas por forças fracas), constituídos de partículas interligadas. Comparando-se com a morfologia do ZnO puro, verifica-se que a dopagem de Fe^{3+} alterou a morfologia do ZnO da forma típica de bastonetes hexagonais para novelos irregulares e que causou uma redução no tamanho de partícula.

Para as amostras de ZnO dopado com acetato de ferro II (AFm), verifica-se mediante as micrografias da Figura 3c, a formação de vários aglomerados irregulares com distribuição larga e com formato de placas e em forma de novelos, com e sem pré-sinterização, além da serem constituídos de partículas pequenas agregadas. Comparando-se com as amostras de ZnO puro verifica-se que o acetato muda totalmente a forma da morfologia do ZnO, mantendo parte em forma de tubos ou bastonetes hexagonais e parte na forma de novelos e que são constituídos de nanopartículas, porém muito pré-sinterizada, sem porosidade interpartícula.

Para as micrografias do sistema ZnO dopado com sulfato ferroso II (Figura 3d), observa-se uma morfologia muito agregada e densa sem porosidade. As partículas parecem

estar coladas umas às outras, totalmente pré sinterizadas. Porém mesmo muito agregadas às partículas mantêm um formato hexagonal. Comparando-se com o sistema de ZnO puro verificou-se que a dopagem com sulfato ferroso alterou significativamente a morfologia do ZnO, formando agregados grandes de nanopartículas. Uma comparação de todas as amostras entre si, verificou-se que o nitrato de ferro III (NF) foi o precursor que forneceu a morfologia menos aglomerada e com partículas fracamente ligadas, porém com aglomerados na forma de novelos. O sulfato ferroso II foi o precursor que mais favoreceu a formação de agregados.

Na Figura 4 estão ilustradas as curvas de acumulação e os histogramas de frequência com os valores de distribuição dos tamanhos de aglomerados ($D_{10\%}$, $D_{50\%}$, $D_{90\%}$) das amostras.

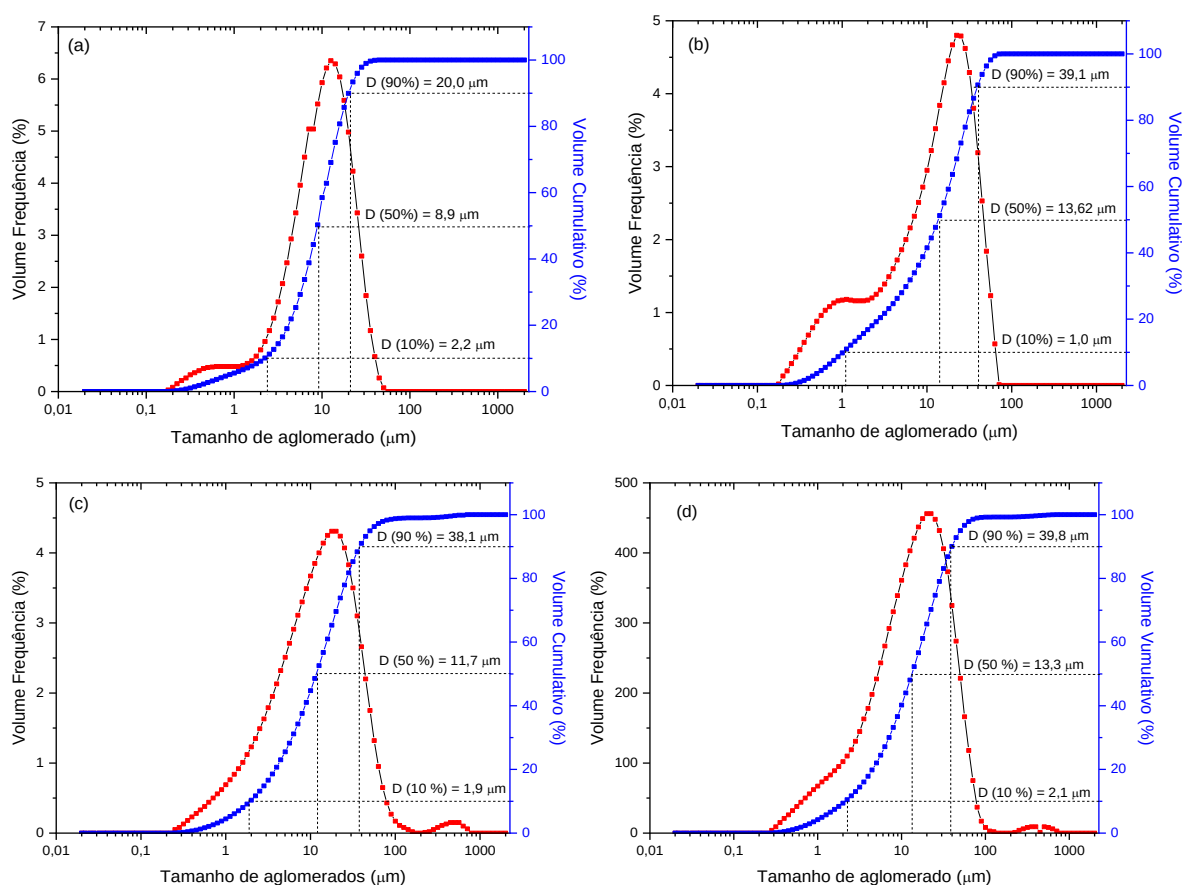


Figura 4. Distribuições granulométricas das amostras: (a) ZnO puro; (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Observa-se que todas as amostras da Figura 4 apresentaram características de distribuição polimodal (com tamanhos de partículas heterogêneas) e assimétricas. Para o sistema NZm (Figura 4a) o óxido de zinco apresentou uma distribuição mais estreita que as demais amostras, com uma pequena assimetria para menores tamanhos de partícula ($< 100 \mu\text{m}$) e com 10% das partículas apresentando tamanho médio de $2,2 \mu\text{m}$. No entanto a mudança dos precursores utilizados para a dopagem com o ferro, promoveram alteração nas características granulométricas das partículas em relação ao óxido de zinco puro, pois houve um aumento da assimetria menores tamanhos de partícula do sistema NFm, indicando que a síntese promoveu a formação de partículas inferiores, com 10% das partículas apresentando tamanho médio de $1,0 \mu\text{m}$. Os sistemas AFm e SFm obtidos (Figura 4c e 4d), apresentaram

maiores assimetrias, com faixa de distribuição do tamanho do aglomerado menores similares ao sistema NZm para os tamanhos médios em 10%, porém, houve um alargamento para a faixa de distribuição com assimetria para maiores tamanhos de partícula (> 100 µm) na formação das partículas. Estes resultados estão em concordância com a morfologia apresentada nas micrografias da Figura 3.

Na Tabela 4 encontra-se os dados do tamanho médio acumulativos em D(10%), D(50%) e D(90%) dos aglomerados das amostras (NZm, NFm, AFm e SFm) e a respectivas faixas de distribuição.

Tabela 4. Valores de diâmetro de aglomerados em 10%, 50 % e 90 % e as faixas de distribuição dos aglomerados dos sistemas em estudo.

Sistemas	D ₁₀ % (µm)	D ₅₀ % (µm)	D ₉₀ % (µm)	Faixa de distribuição (µm)
NZm	2,2	8,8	20,2	0,2 - 53,0
NFm	1,0	13,6	39,1	0,2 - 68,8
AFm	1,9	11,7	38,1	0,3 - 150,4 e 266,2 - 778,3
SFm	2,1	13,3	39,8	0,3 - 105,6 e 262,5 - 686,2

Verifica-se na Tabela 4, que os tamanhos dos aglomerados das amostras dopadas em D50% e D90% não apresentaram diferença significativa comparando a amostra precursora de ZnO puro, com exceção para os tamanhos dos aglomerados em D10% do sistema dopado NFm que apresentou tamanho de aglomerados menor que o óxido de zinco puro. O sistema apresentou NFm também apresentou uma faixa de distribuição de aglomerados similar ao ZnO puro, o que pode está relacionado ao fato de a dopagem ter formado um sistema monofásico, enquanto os sistemas AFm e SFm, foram formados sistemas bifásicos e, portanto, apresentaram distribuição de aglomerados muito superiores ao sistema puro NZm.

Os valores da área superficial por BET - S_{BET}, o tamanho médio de partícula - D_{BET}, tamanho do cristalito - D_{DRX} e a relação D_{BET}/D_{DRX} para as amostras NZm, NFm, AFm e SFm, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Tamanho de cristalito (D_{DRX}), área superficial (S_{BET}), tamanho de partícula (D_{BET}) e relação entre D_{BET}/D_{DRX} para as amostras NZm, NFm, AFm e SFm.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	*D _{BET} (nm)
NZm	5,63	188
NFm	50,14	21
AFm	20,20	52
SFm	4,85	219

* Tamanho de partícula calculado mediante a Equação 1.

Observou-se uma grande variação entre 4,85 m²/g entre 50,14 m²/g nos valores da área superficial (S_{BET}) indicando a interferência do tipo de precursor na morfologia do produto sintetizado. Como análise comparativa a amostra do ZnO puro, verificou-se que as amostras NFm e AFm apresentaram valor superior na área superficial de 790% e 258%, enquanto a amostra AFm apresentou uma redução de 14%. Os tamanhos médios de partículas estão em conformidade, pois quanto maior a área superficial, menor o tamanho de partículas, estando também de acordo com o observado nos MEVs (Figura 3), uma vez que as amostras NFm e

AFm apresentaram tamanhos menores que NZm, apresentando também características nanométricas. Enquanto a amostra SFm foi a que apresentou maior partícula média, sendo ainda superior a NZm.

Na Figura 5 encontram-se ilustradas as curvas de histereses ($M \times H$) para as amostras NZm, NFm, AFm e SFm, onde se pode observar a dependência da magnetização M em função do campo magnético aplicado H . Por meio destas histereses, foram determinados os valores dos parâmetros magnéticos, tais como, magnetização de saturação (M_s), campo coercitivo (H_c) e campo remanescente (M_r) que se encontram apresentados na Tabela 7.

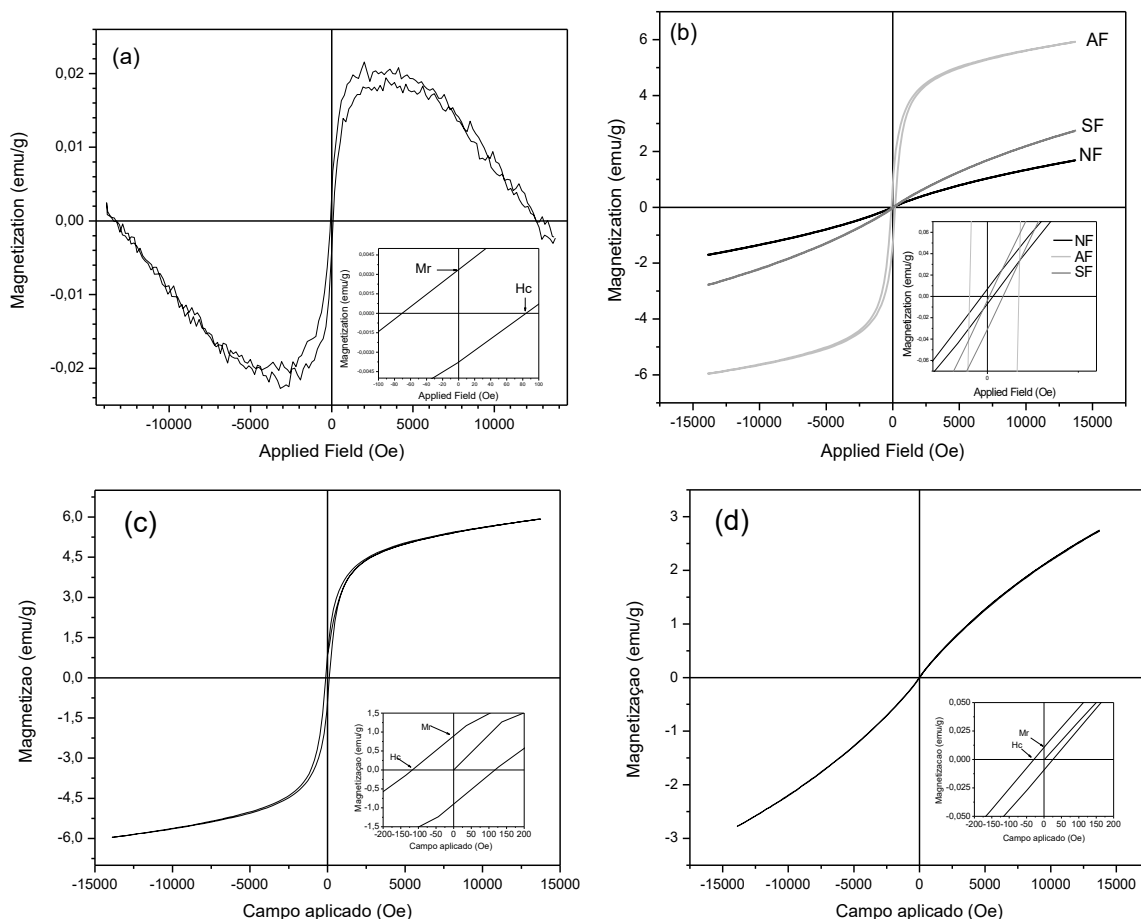


Figura 5. Curva de histerese: (a) ZnO puro, (b) ZnO dopado com nitrato de ferro III; (c) ZnO dopado com acetato de ferro II e (d) ZnO dopado com sulfato de ferro II.

Para a amostra NZm (Figura 5a) observou-se comportamento diamagnético para altos valores de campo de excitação, ou seja, o material responde de forma oposta ao campo aplicado. Isto é um comportamento típico de materiais diamagnéticos como o íon Zn^{2+} que possui momento magnético de Bohr zero ($\mu_B = 0$). Este comportamento típico foi relatado por Jiang et al. (2011) quando mostraram que o ZnO puro, isto é, livre de dopagem exibiu um comportamento diamagnético, com susceptibilidade em temperatura ambiente da ordem de $-1,62 \times 10^{-7} \text{ emu/g} \times \text{Oe}$. Para valores baixos de campo aplicado, alguns defeitos pontuais como lacunas de oxigênio, favoreceu a um comportamento ferromagnético do ZnO.

Para as amostras NFm, AFm e SFm, ilustrados nas Figuras 5b, 5c e 5d, observa-se formação de laço de histerese com comportamento típico de materiais ferromagnéticos. Porém, a amostra AFm apresentou um laço de histerese bem definido com tendência a

saturação para valores de campo magnético acima de 12.000 Oe. Esse comportamento pode ter uma parcela da contribuição do ferromagnetismo da magnetita que foi detectada pelos difratogramas (Figura 2).

Para as amostras NFm e SFm verifica-se que a histerese não saturou mesmo para valores de campo superior a 12.000 Oe e que o laço de histerese tendeu a linearizar para valores de campo elevado. Isto indica um comportamento ferromagnético fraco com $M_r = 0,0072$ emu/g e 0,11 emu/g e $H_c = 32$ Oe e 29 Oe respectivamente. A característica de semicondutor magnético diluído (SMD) apenas foi observado para a amostra NFm, que foi identificada como monofásica. Este comportamento foi reportado por vários pesquisadores que doparam ZnO com metais de transição como Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ e Fe³⁺ (Dhiman et al., 2013; Kaur et al., 2014; Chen et al., 2013; Franco Jr. e Alves, 2013).

De acordo com alguns autores reportados na literatura (Mary et al., 2015; Uijayaprasath et al., 2014) o fraco ferromagnetismo observado é consequência das interações de troca magnéticas entre os íons de ferro que podem estar diluídos na rede do ZnO em direção antiparalela e isso leva a uma contribuição antiferromagnética. De acordo com Coey e Venkatesan (2005) a interação de troca entre dois íons em um centro ativo é ferromagnética por natureza se ambos estiverem alinhados paralelamente, sendo este acoplamento ferromagnético conhecido como *bound magnetic polaron* (Coey e Venkatesan, 2005). Porém, esse acoplamento ferromagnético é dependente da concentração de íons dopantes e da concentração de vacâncias de oxigênio na rede do ZnO (Das et al. 2015). Elevada concentração de dopantes faz com que as interações de troca antiferromagnética dominem as interações ferromagnéticas, devido a competição entre as interações de troca antiferromagnética/paramagnética conduzindo à um substancial mudança na curva de histerese a temperatura ambiente.

Então com base nestes mecanismos, o fraco ferromagnetismo observado para as amostras NFm pode ter sido consequência desta competição em função da alta concentração de ferro III utilizada (0,4 mols).

A partir das curvas de histereses da Figura 5 foram determinados os parâmetros magnéticos que estão apresentados na Tabela 6. Pode-se observar que a magnetização de saturação das amostras variou de 1,65 emu/g a 5,9 emu/g, sendo a amostra AFm a que resultou no maior valor de saturação (5,9 emu/g), superior a 115% e 258% aos valores das amostras SFm e NFm, respectivamente. Este maior resultado magnético, pode ser explicado pela presença da segunda fase magnetita (Fe₃O₄) que é um óxido ternário tipicamente ferromagnético.

Tabela 6. Parâmetros magnéticos para os SMDs NZm, NFm, AFm e SFm.

Sistema	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Oe)	Comportamento magnético
NZm	0,02	0,0036	87	Ferromagnético/Diamagnético
NFm	1,65	0,0072	32	Ferromagnético
AFm	5,9	0,9	118	Ferromagnético
SFm	2,75	0,11	29	Ferromagnético

No caso da amostra SFm que também apresentou um valor um pouco superior a amostra NFm, a contribuição foi possivelmente devido à característica extrínseca do agregado de partículas, o que aumenta a área de domínio magnético contribuindo assim para maiores valores de magnetização. Porém, deve-se ressaltar que em ambos os casos as amostras não saturaram.

Assim, de uma forma geral pode-se concluir que as propriedades magnéticas dos sistemas em estudo, tiveram influência tanto estrutural quanto morfológica, uma vez que para a amostra NFm, a formação de aglomerados ligados por partículas nanométricas ligadas fracamente (forças fracas de Van der Waals) e com porosidade interpartícula, teve maior influência da presença da concentração de 0,4 mol de Fe^{3+} diluído no ZnO. No caso da amostra AFm a influência para resultar no maior magnetismo foi pelos dois mecanismos: i) presença dos aglomerados de dois tipos (ligados por partículas pré-sinterizadas e sem pré-sinterização), o que resultou em maior área de domínio magnético e ii) pela presença da segunda fase Fe_3O_4 que é fortemente magnética. No caso da amostra SFm, a contribuição foi principalmente da morfologia densa formado por agregados de partículas fortemente interligadas, contribuindo para domínios magnéticos maiores. A segunda fase observada neste sistema ($\text{Zn}_3\text{O}(\text{SO}_4)_2$) pode ter uma contribuição magnética mais não forte como da magnetita.

Então diante dos resultados, pode-se dizer que a amostra NFm com valor de $M_s = 1,9$ emu/g e $H_c = 32$ Oe foi a mais promissora para uso como semicondutores magnéticos diluídos, visando sua aplicação em spintrônica, uma vez que, tanto apresentou ferromagnetismo à temperatura ambiente quanto, não formou segunda fase. Também se pode ressaltar que a síntese foi eficaz para dopar o ZnO com 0,4 mol de Fe^{3+} , resultando em uma estrutura monofásica e tornando o ZnO um semicondutor magnético diluído (SMD).

Comparando os resultados da amostra NFm (1,9 emu/g) com os resultados reportados por Sharma et al. (2009) que foi $M_s = 0,10$ emu/g para concentração de 20% em mol de ferro no ZnO sintetizado pelo método de co precipitação, verificou-se que o SMD obtido neste estudo teve ferromagnetismo 19 vezes superior ao reportado por Sharma et al. (2009) e que o método de reação por combustão permitiu uma maior solubilidade do dopante (40% em mol) na rede do ZnO.

4. CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão mostrou-se ser uma técnica bastante promissora para o desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos e que a substituição dos íons de zinco por diferentes tipos de precursores de Fe, reduziram o tempo de reação, a temperatura de ignição e o tempo de chama. Os difratogramas de raio X revelaram que apenas o ZnO dopado com nitrato de ferro, foi monofásico. A morfologia e o tamanho de partícula do ZnO foram alterados significativamente em função do tipo de precursor utilizado e que todas as amostras apresentaram comportamento ferromagnético a temperatura ambiente, sendo influenciado tanto estruturalmente quanto morfológicamente. As amostras apresentaram comportamento de materiais magnéticos a temperatura ambiente, com magnetizações de saturação, remanescente, campo coercitivo de 1,65 emu/g, 0,0072 emu/g e 32 Oe; e 5,9 emu/g, 0,9 emu/g e 118 Oe e 2,75 emu/g, 0,11 emu/g e 29 Oe, respectivamente. O $\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}$ dopado com íons de Fe^{3+} a partir do precursor nitrato de ferro, revelou sendo o candidato mais promissor para uso em semicondutores magnéticos diluídos.

REFERÊNCIAS

Abbasi, Z.; Cseri, L.; Zhang, X.; Ladewig, B. P.; Wang, H. Chapter 7 - Metal–Organic Frameworks (MOFs) and MOF-Derived Porous Carbon Materials for Sustainable Adsorptive Wastewater Treatment. In: Sustainable Nanoscale Engineering From Materials Design to

Chemical Processing. Elsevier, p. 163-194, 2020.

Amari, B.; Deghfel, B.; Mahroug, A.; Mohamad, A. A.; Boukhari, A.; Selmi, N. Effects of Mn doping on the structural, morphological, electronic and optical properties of ZnO thin films by sol-gel spin coating method: An experimental and DFT+U study. *Physica B: Condensed Matter*, v. 577, 411766, 2020.

Arguello, S. A.; Stanhaus, C.; Padilha, J. C.; Cabeça, L. F.; Ferrari, J. L.; Góes, M. S. Use of ionic liquid TEA-PS.BF₄ as media synthesis of ZnO based on coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 810, 151835, 2019.

Báez-Rodríguez, L. Zamora-Peredo, L.; Soriano-Rosales, M.G.; Hernández-Torres, J.; García-González, L.; Calderón-Olvera, R.M.; García-Hipólito, M.; Guzmán-Mendoza, J.; Falcony, C. ZnO nanocolumns synthesized by chemical bath process and spray pyrolysis: Ultrasonic and mechanical dispersion of ZnO seeds and their effect on optical and morphological properties. *Journal of Luminescence*, v. 218, 116830, 2020.

Bahadur, N. Srivastava, A.K.; Kumar, S.; Deepa, M.; Nag, B. Influence of cobalt doping on the crystalline structure, optical and mechanical properties of ZnO thin films. *Thin Solid Films*, v. 518. p. 5257-5264, 2010.

Bhalla, Pankaj; Macdonald, Allan H.; Culcer, Dimitrie. Resonant photovoltaic effect in doped magnetic semiconductors. *Physical Review Letters*, v.124, 087402, 2020.

Barick, K. C.; Aslam, M.; Bahadur, D. Fabrication and properties of Co doped ZnO spherical assemblies. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 587, p. 282-286, 2014.

Callister Jr, W. D., & Rethwisch, D. G. Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach. *John Wiley & Sons*, 6^a Ed. 2020.

Chen, G. Peng, J. J.; Song, C.; Zeng, F.; and Pan F. Interplay between chemical state, electric properties, and ferromagnetism in Fe- doped ZnO films. *Journal d Applied Physics*, v.113, p. 104503, 2013.

Coey, J. M. D. and Venkatesan, Dr. M. Donor Impurity Band Exchange in Dilute Ferromagnetic Oxides. *Nature Materials*, v. 4, n. 2, p. 173-179, 2005.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A.; Morelli, M. R.; Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics In: *Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices (Synthesis and Processing)*. Ed. American Scientific Publishers, v. 1, Chapter 4, p. 375-392, 2009.

Danabas D.; Ates, M.; Tastan, B. E.; Cimen, I. C. C.; Unal, I.; Aksu, O.; Kutlu, B. Effects of Zn and ZnO Nanoparticles on Artemia salina and Daphnia magna Organisms: Toxicity, Accumulation and Elimination. *Science of The Total Environment*, v. 711, 134869, 2020.

Dantas, J.; Leal, E; Mapossa, A. B.; Pontes, J. R. M.; Freitas, N. L.; Fernandes, P. C. R.; Costa, A. C. F. M. Biodiesel production on bench scale from different sources of waste oils by using NiZn magnetic heterogeneous nanocatalyst. *International Journal of Energy Research*, v. 45, ed. 7, p. 10924-10945, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6577>.

Dantas, J.; Leal, E.; Mapossa, A. B.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. *Fuel (Guildford)*, v.191, p. 463-471, 2017.

- Das, J.; Mishra, D. K.; Srinivasu, V. V.; Sahu, D. R.; Roul, B. K. Photoluminescence and Raman Studies for the confirmation of oxygen vacancies to induce ferromagnetism in Fe doped Mn:ZnO compound. *Journal of magnetism and magnetic materials*, v. 382, p.111-116, 2015.
- Dhiman, P.; Chand, J.; Kumar, A.; Kotnala, R. K.; Batoo, K. M.; Singh, M. Synthesis and characterization of novel Fe@ZnO nanosystem. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 578. p. 235-241, 2013.
- Dietl, T.; Ohno H.; Matsukura, F., Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B*, v.63 p.195 – 205, 2000.
- Diniz, V. C. S.; Dantas, B. B.; Figueiredo, A. R.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M. Evaluation Microstructural and magnetic of Fe_3O_4 synthesized by the combustion reaction method, *Cerâmica*, v. 61 p.298-302, 2015.
- Erkai, H.; Hao, Q.; Xueyin, H.; Cornelis, A. M. V. G.; Rongliang, Q. Different dynamic accumulation and toxicity of ZnO nanoparticles and ionic Zn in the soil sentinel organism *Enchytraeus crypticus*. *Environmental Pollution*, v. 245, 2019.
- Franco, Jr., A.; Alves, T. E. P. Room temperature ferromagnetism in combustion reaction prepared iron-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing* v. 16. p. 1804-1807, 2013.
- Gonzalo, M.; Leon-Salguero, E.; Martínez-Alanis, P. R.; Esteve, J.; Alvarado-Rivera, J.; Güell, F. Role of aluminum and HMTA in the hydrothermal synthesis of two-dimensional n-doped ZnO nanosheets. *Nano Energy*, v. 60, p. 817-826, 2019.
- Hamid, K. H.; Somaiyeh, A.; Nader, R.; Minoo, T. Surface properties, adherence, and photocatalytic activity of sol-gel dip-coated TiO_2 -ZnO films on glass plates. *Comptes Rendus Chimie*, v. 22, n. 5, 2019.
- He, G.; Tian, Y. and Luo M. Charge-particles transport in semiconductors characterized by a generalized Langevin equation with a fractional noise. *Physica A*, v. 535, 122339, 2019.
- Jiang, Y.; Wang, W.; Jing, C.; Cao C.; Chu, J. Sol-Gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. *Materials Science and Engineering B*, v. 176, p. 1301-1306, 2011.
- Kaur, J.; Kotnala, R. K.; Gupta, V.; Verna, K. C. Anionic polymerization in Co and Fe doped ZnO: Nanorods, magnetism and photoactivity. *Current Applied Physics*, v. 14. p. 749-7756, 2014.
- Kudrin, A. V.; Lesnikov, V. P.; Danilov, Y. A.; Dorokhin, M. V.; Vikhrova, O. V.; Pavlov, D. A.; Usov, Y. V.; Antonov, I. N.; Kriukov, R. N.; Zubkov, S. Y.; Nikolichev, D. E.; Konakov, A. A.; Dudin, Y. A.; Kuznetsov, Y. M. Temiryazeva, M. P.; Sobolev, N. A. Robustness of ferromagnetism in (In,Fe)Sb diluted magnetic semiconductor to variation of charge carrier concentration. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 485, p. 236-243, 2019.
- Kumar, S.; Nehra, M.; Kedia, D.; Dilbaghi, N.; Tankeshwar, K.; Kim, Ki-H. Nanotechnology-based biomaterials for orthopaedic applications: Recent advances and future prospects. *Materials Science and Engineering: C*, v. 106, 110154, 2020.

Kumari, P.; Misra, K. P.; Chattopadhyay, S.; Samanta S. A brief review on transition metal ion doped ZnO nanoparticles and its optoelectronic applications. *Materials Today: Proceedings*, v. 43, p. 3297-3302, 2021.

Mandal, S. K.; Das, A. K.; Nath, T. K. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe and Ni) in ZnO nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 89, p.144105, 2006.

Mary, J. A.; Visaya, J.J.; Bouovdina, M.; Kennedy, L. J.; Dale, J. H.; Song, Y. Investigation of structural, surface morphological, optical properties and fist. Principle study on electronic and magnetic properties of (Ce, Fe)-Co doped ZnO. *Phisycs B*, v. 456, p. 344-354, 2015.

Mayrinck, C. D.; Fonseca, A. F. V. D.; Schiavon, M. A. Nanocristais de perovskitas coloidais: histórico, propriedades e aplicações. *Química Nova*, v. 43, n. 9, p. 1264-1276, 2020.

Özgür, Ü.; Alivov, Y.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Doğan AN, S.; Avrutin, V.; Cho, S.; Morkoç, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, p. 041- 301, 2005.

Peña-Garcia, R.; Guerra, Y.; Milani, R.; Oliveira, D. M.; Souza, F.R. De; Padrón-Hernández, E. Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. *Optical Materials*, v. 98, 109427, 2019.

Pramothkumar, A.; Senthilkumar, N.; Jenila, R. M.; Durairaj, M.; Girisun, T. C. S.; Potheher, I. V. A study on the electrical, magnetic and optical limiting behaviour of Pure and Cd-Fe co-doped CuO NPs. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 878, 160332, 2021.

Rahman G. R.; Najaf, Z.; Shah, A. H. A.; Mian, S. A. Investigation of the structural, optical, and photoelectrochemical properties of α -Fe₂O₃ nanorods synthesized via a facile chemical bath deposition. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 200, 163454, 2020.

Ribeiro, T. S. Caracterização estrutural e magnética de óxidos semicondutores magnéticos SnO₂ e ZnO dopados com Fe, Co ou Mn sintetizados por moagem mecânica e sol-gel proteico. 2016, 127f. Tese (Doutorado em Ciência de Materiais) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

Saadi, H.; Benzarti, Z.; Rhouma, F. I. H.; Sanguino, P.; Guermazi, S.; Khirouni, K. and Vieira, M. T. Enhancing the electrical and dielectric properties of ZnO nanoparticles through Fe doping for electric storage applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 32, p. 1536-1556, 2021.

Sahoo, P.; Sharma, A.; Padhan, S.; Udayabhanu, G.; Thangavel, R. UV-assisted water splitting of stable Cl-doped ZnO nanorod photoanodes grown via facile sol-gel hydrothermal technique for enhanced solar energy harvesting applications. *Solar Energy*, v. 193, p. 148-163, 2019.

Saleh, R.; Djaja, N.F. and Prakoso, S. P. The correlation between magnetic and structural properties of nanocrystalline transition metal-doped ZnO particles prepared by the co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 546, p. 48-56, 2013.

Salkar, K. Y.; Tangsali, R. B.; Gad, R. S. Induction of Nd^{3+} dependent ferromagnetic phase in In_2O_3 semiconductor nanoparticles prepared by combustion method. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, v. 612, 412944, 2021.

Samanta, A.; Goswami, M. N.; Mahapatra, P. K. Fe-doped ZnO nanoparticles as novel photonic and multiferroic semiconductor. *Materials Chemistry and Physics*, v. 240, 122180, 2020.

Sarkheil M.; Johari, S. A.; Jin An, H.; Asghari, S.; Park, H. S.; Sohn, E. K.; Yu. I. J. Acute toxicity, uptake, and elimination of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using saltwater microcrustacean, *Artemia franciscana*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 57, p. 181-188, 2018.

Sharma, P. K.; Dutta, R. K.; Pandey, A. C.; Layek, S.; Verma, H. C. Effect of iron doping concentration on magnetic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321. p. 2587-2591, 2009.

Uijayaprasath, G.; Murugan, R.; Ravi, G.; Mahalingal, T.; Hayakawa, Y. Characterization of dilute magnetic semiconducting transition metal doped ZnO thin films by sol-gel coating method. *Applied surface science*, v. 313, p. 870-876, 2014.

Vieira, D. A.; Diniz, V. C. S.; Cornejo, D. R.; Kiminami; R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Síntese e Sinterização de Ferrita Ni-Zn Obtida por Reação de Combustão em Larga Escala. In: *21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 2014.

Zhang, W.; Lu, B.; Zhang, Q.; Lu, J.; Fange, M.; Wu, K. Influence of preparation condition and doping concentration of doped ZnO thin films: Oxygen-vacancy related room temperature ferromagnetism. *Thin Solid Films*, v. 579, p. 6624-6628, 2011.

Capítulo 10

FERRITAS DO TIPO ESPINÉLIO PARA UTILIZAÇÃO COMO ABSORVEDOR DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

Verônica Cristhina de Souza Diniz

Elvia Leal

Manoel Ribeiro da Silva

Antônio Carlos da Cunha Migliano

Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

RESUMO: As ferritas Mn-Zn são materiais ferrimagnéticos utilizados na área tecnológica devido às suas excelentes propriedades eletromagnéticas, podendo ser aplicadas nos mais diversos setores, como por exemplo, materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Neste capítulo, ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (onde $x = 0,5$ e $0,65$ em mol de Zn) foram sintetizadas por reação de combustão e seus desempenhos como material absorvedor de radiação eletromagnética, foram observados. Os resultados indicaram que as composições de ferritas foram monofásicas e, morfológicamente, a adição de Zn causou uma diminuição no tamanho das partículas. O valor de absorção máxima resultante foi de -17 dB na faixa de 7 GHz, indicando que os dados obtidos exibiram comportamentos promissores para serem utilizados na faixa de frequência entre 6 a 8 GHz.

Palavras-chave: Nanoferritas, espinélio, material absorvedor, radiação eletromagnética.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com excelentes propriedades eletromagnéticas nunca foi tão significativo na vida diária das pessoas. Em quase todas as atividades a vida moderna é, em muitos aspectos extremamente dependente de processos automatizados que usam essas propriedades, como a utilização de energia elétrica, eletromotores, computadores, armazenamento de dados digitais, telecomunicações, navegação, operações aéreas e espaciais, automação industrial, medicina moderna, blindagens de equipamentos eletrônicos no setor aeroespacial, entre outras. A área de pesquisa em materiais eletromagnéticos é considerada estratégica pelos países industrializados e há um esforço contínuo de pesquisa tanto nos laboratórios acadêmicos quanto industriais.

O aumento na demanda por materiais absorvedores de radiações eletromagnéticas (MARE), por exemplo, tem se constituído numa importante atividade de pesquisa nestas últimas décadas, impulsionadas, principalmente, por aplicações nas áreas militar e civil. Essas aplicações se concentram no setor da indústria de telecomunicações e aeronáutica, como revestimentos de câmara anecóica para ensaios eletromagnéticos, blindagem de ambientes com fontes intensas de radiações danosas ao tecido humano, antenas de alto desempenho, controle de interferência eletromagnética, redução seção reta radar (“*radar-cross-section*”) de aeronaves e artefatos, entre outras.

As ferritas podem ser consideradas como os “centros de absorção” de radiação eletromagnética mais antigas e mais utilizadas na tecnologia de processamento de MARE. Dentre as várias composições de ferritas e tipo de sistema cristalográfico existentes, as ferritas do tipo espinélio vêm se destacando como materiais promissores para aplicações como absorvedoras de radiação eletromagnéticas. Dentre elas, destacam-se as ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ que são consideradas como uma das mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e a possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas. Por outro lado, esses sistemas de ferritas possuem processamento complexo, por exigir, na maioria das vezes, atmosfera inerte para a obtenção completa da fase desejada, ou seja, obter um sistema monofásico leva a um processo demorado e de custo de produção elevado.

Em busca de reduzir essa problemática, vários métodos de processamento vêm sendo propostos para a obtenção dessas ferritas e, entre um dos mais promissores, destaca-se a síntese por reação de combustão, por ser uma técnica segura, rápida e que possui reprodutibilidade para produção de pós-cerâmicos. Como vantagens, possui requerer menos energia que os métodos de síntese convencionais e o tempo de processamento reduzido para poucos minutos.

A literatura reporta a produção de nanoferritas em escala variada, desde 2 g até 200 g/batelada de reação para diferentes aplicações (Dantas et al., 2013; Silva et al., 2012). Para esse fim, foi desenvolvido um reator para uso na reação de combustão que permitiu a obtenção de vários produtos cerâmicos em diferentes capacidades de produção (Costa, 2012), tornando, sem dúvidas, está técnica extremamente promissora para produção de materiais em escala de laboratório e industrial, incluindo as ferritas Mn-Zn.

Dentro deste contexto, neste capítulo estão discutidas as características microestruturais de ferritas do sistema $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (em que $x = 0,5$ e $0,65$ em mol de Zn) em escala piloto com bateladas de 200g/reação, de modo a apresentarem nanocaracterísticas adequadas para serem utilizadas como materiais absorvedores de radiação eletromagnética em diferentes faixas de frequência. Além disso, são descritos, sucintamente, as características do funcionamento e centros absorvedores (ferritas) dos MARE.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE)

Conhecido tradicionalmente pela sigla RAM (*Radar Absorbing Materials*), os materiais absorvedores de radiação eletromagnéticas são constituídos por compostos que proporcionam perdas de energia da radiação eletromagnética. Em determinadas faixas de frequências, esses materiais atenuam a radiação da onda eletromagnética incidente e dissipam a energia absorvida sob forma de calor (Silva et al., 2009), como ilustrado na Figura 1.

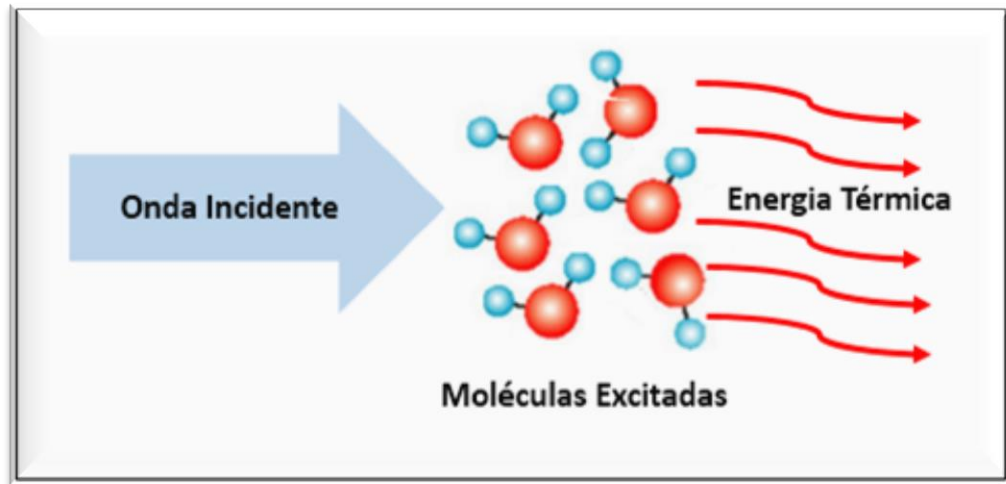


Figura 1. Esquema da transformação da energia eletromagnética em calor pelo MARE. **Fonte:** Diniz, 2017.

Nesse comportamento, de acordo com o princípio de conservação de energia, a onda eletromagnética incidente no material (E_i) e sua energia podem ser totais ou parcialmente refletidas (E_r), absorvidas (E_a), dissipadas (E_d) ou transmitidas (E_t). Essa última representa a energia que passa através da estrutura do material e não é absorvida ou refletida. Na Figura 2 são apresentadas, esquematicamente, as variáveis relacionadas à interação da onda eletromagnética dentro do dispositivo utilizado no método de linha de transmissão.

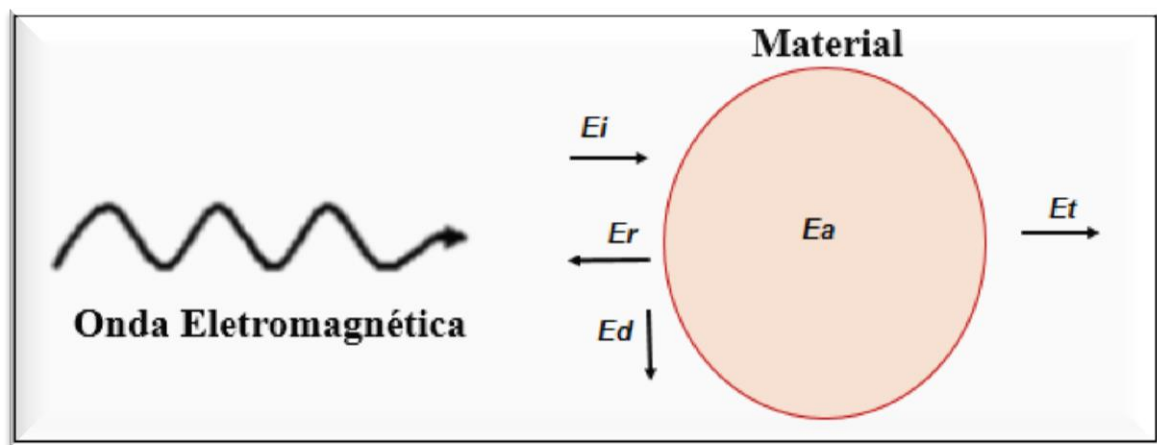


Figura 2. Esquema do dispositivo utilizado no método de linha de transmissão, em guia de ondas. **Fonte:** Retirado de Diniz, 2017.

A relação entre a energia eletromagnética refletida pelo material (E_r) e a energia incidente no material (E_i) é denominada como refletividade e é expressa em dB (decibel - 1 décimo de um bel), representada na Equação 1. A relação entre a atenuação em dB e a porcentagem da radiação eletromagnética absorvida (energia absorvida pelo material) é apresentada na Tabela 1 (Lee, 1991).

$$\text{Refletividade (dB)} = \log_{10} E_r/E_i$$

Eq. (1)

Tabela 1. Relação entre refletividade e a porcentagem da energia absorvida.

Atenuação da Radiação (dB)	Absorção da Radiação Incidente (%)
0	0
-3	50
-10	90
-15	96,9
-20	99
-30	99,9
-40	99,99

O funcionamento de um material absorvedor consiste em atenuar a energia do campo da onda eletromagnética incidente, pela conversão da energia da onda em calor no interior do absorvedor. Portanto, a energia absorvida é componente da energia da onda eletromagnética que sofre a conversão da energia eletromagnética em energia térmica, devido às propriedades dielétricas (permissividade complexa) e magnéticas (permeabilidade complexa) do material (Pereira, 2007). Para que isso ocorra é necessário ajustar a superfície do absorvedor, de forma que a onda incidente penetre nesse material.

Por isso, a geometria dos absorvedores é um fator importante, uma vez que a atenuação da onda eletromagnética é dependente da superfície, ou seja, se ela é rugosa ou se tem nivelamento diferente. Devido à variação nos pontos mais baixos e mais altos ocorrem multireflexões superficiais da onda eletromagnética. Logo, a onda que é refletida no plano é absorvida em outro plano. Dessa forma, a intensidade do campo diminuirá devido às reflexões superficiais (Marinho, 2019). Um bom exemplo disso são as paredes de uma câmara anecóica, como ilustrado na Figura 3.

A sociedade moderna utiliza o espectro eletromagnético numa larga faixa de frequências em diversas aplicações, desde KHz até GHz, regulamentada no Brasil pela Agência Nacional de Telecomunicações (ANATEL). Alguns exemplos de utilização do espectro eletromagnético são descritos na Tabela 2 (Anatel, 2015).

Considerando as aplicações desses materiais no setor militar, pode-se dizer que a energia espalhada por um alvo (eco-radar), que seria utilizada para a sua detecção por meio de um radar, é atenuada e o objeto revestido com MARE torna-se mais difícil de ser detectado ou, como divulgado na literatura, “invisível” ao radar. No setor civil da sociedade muitas são

Capítulo 10 - Ferritas do tipo espinélio para utilização como absorvedor de radiação eletromagnética

as aplicações de MARE, podendo-se citar seus benefícios de uso nas áreas de telecomunicações, como no revestimento de aparelhos celulares e antenas de rádio transmissão, na medicina para o revestimento de marca-passos, na eletrônica para o revestimento de câmaras anecóicas utilizadas em setores de pesquisa e de controles industriais, entre outras aplicações (Silva et al., 2009).

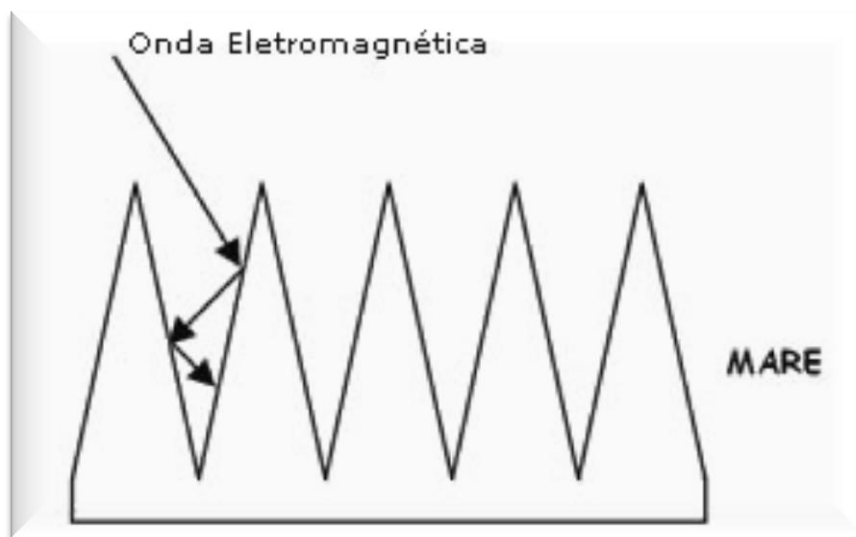


Figura 3. Paredes de uma câmara anecóica. **Fonte:** Retirado de Marinho, 2015.

Tabela 2. Exemplos da utilização do espectro eletromagnético por faixa de frequência.

Faixa de Frequência	Utilização
130 - 160 kHz	Comunicação marítima
535 - 1625 kHz	Radiodifusão
30 MHz - 300 MHz	Televisão
400 MHz	Telefone sem fio doméstico
824 - 895 MHz	Telefonia celular
1,2 - 1,5 GHz	Sistema de posicionamento Global (GPS)
2,45 GHz	Forno de micro-ondas doméstico
2,7 - 2,9 GHz	Radares meteorológicos
3,0 - 3,5 GHz	Radares de aeroportos
2,4 - 5,0 GHz	Tecnologia sem fio <i>Bluetooth</i>
3,5 - 4,0 GHz	Internet por rádio
8,0 - 12 GHz	Radares militares de traqueamento aéreo
30 GHz	Radares de mapeamento topográfico

Fonte: Retirado de Anatel, 2015.

Contudo, para que o MARE tenha as propriedades adequadas com boas respostas eletromagnéticas para essas aplicações, a escolha do tipo de material magnético é extremamente importante. Essa escolha dependerá da faixa de absorção desejada, das

características magnéticas do material, da facilidade de processamento e do custo. Diante dessas características, pode-se citar as ferritas como material adequado para serem utilizadas como MARE.

2.2 Ferritas Espinélio

As ferritas do tipo espinélio são materiais ferrimagnéticos utilizados na área tecnológica devido as suas excelentes propriedades eletromagnéticas, podendo ser aplicadas em transformadores (Srinivasamurthy et al., 2018; Jaykumar et al., 2017; Kogias et al., 2012), dispositivos de transmissão (Waqas et al., 2012; Kebede et al., 2017; Intan et al., 2019), aplicações biomédicas (Shamima et al., 2019; Jun et al., 2014; Mahnaz et al., 2019; Ibrahim et al., 2012; Aisha et al., 2014, Kebede et al., 2020), para fins de absorção de radiação eletromagnética (Leal et al., 2020; Lopes et al., 2020; Ying et al., 2019; Zhang et al., 2019, Zhenfeng et al., 2018, Sukanta et al., 2015), entre outras.

Esses materiais podem ser considerados como os “centros de absorção” de radiação eletromagnética mais antiga e mais utilizada na tecnologia de processamento de materiais absorvedor de radiação eletromagnética. Dentre elas destacam-se as ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ que são consideradas como uma das mais importantes comercialmente, devido a sua alta saturação magnética e a possibilidade de aplicação em altas frequências com baixas perdas magnéticas.

A estrutura cristalina tipo espinélio têm fórmula química MFe_2O_4 , na qual M representa um metal divalente e tem estrutura, assim denominada por sua estrutura ser similar ao do mineral espinélio ($MgAl_2O_4$). Esse arranjo é constituído de um empacotamento cúbico compacto de 32 átomos de oxigênio, formando 64 interstícios de simetria tetraédrica (sítios A) e 32 interstícios de simetria octaédrica (sítios B). Esses sítios são parcialmente ocupados: 1/8 dos sítios tetraédricos e 1/2 dos sítios octaédricos são preenchidos pelos cátions metálicos divalentes M^{2+} (Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+}) e pelos cátions Fe^{3+} . A fórmula química, no entanto, não traz informação sobre a posição dos cátions na estrutura, de modo que é mais informativo utilizar a fórmula cristalográfica, que estabelece a composição e a distribuição entre os sítios A e B: $[M^{2+}_{(1-y)}Fe^{3+}_y]A[Fe^{3+}_{(2-y)}M^{2+}_y]BO_4$, na qual y é o parâmetro de ocupação dos íons metálicos (Gomide et al., 2013).

Na Figura 4 estão destacados os sítios A e B da estrutura do espinélio, evidenciando a posição dos sítios A (lilás) e B (amarelo) e, em vermelho, os átomos de oxigênio. Quando os cátions M^{2+} estão apenas nos sítios A ($y = 0$), o espinélio é classificado como normal ou direto; quando todos os cátions metálicos M^{2+} estão em sítios B ($y = 1$), o espinélio é classificado como inverso. No caso em que a distribuição dos cátions M^{2+} está distribuída aleatoriamente nos dois sítios A e B, o espinélio é classificado como aleatório ou randômico (Gomide et al., 2013).

No caso específico da ferrita Ni-Zn, a substituição de parte dos íons Ni^{2+} por Zn^{2+} na ferrita de níquel altera várias propriedades desses materiais. Primeiramente, íons Zn^{2+} têm forte tendência a ocupar sítios tetraédricos e forçará íons Fe^{3+} migrar de sítios tetraédricos para octaédricos. Em decorrência disso, o momento magnético resultante dos íons Fe^{3+} não será mais cancelado, levando a um consequente aumento na magnetização de saturação desses materiais (Brito, 2006). Com isso, o estudo dessas ferritas contendo zinco é de grande interesse científico e tecnológico, uma vez que a diluição com zinco permite diminuir a anisotropia magnética de ferritas altamente anisotrópicas, como a ferrita de níquel (Cullity e Graham, 2009).

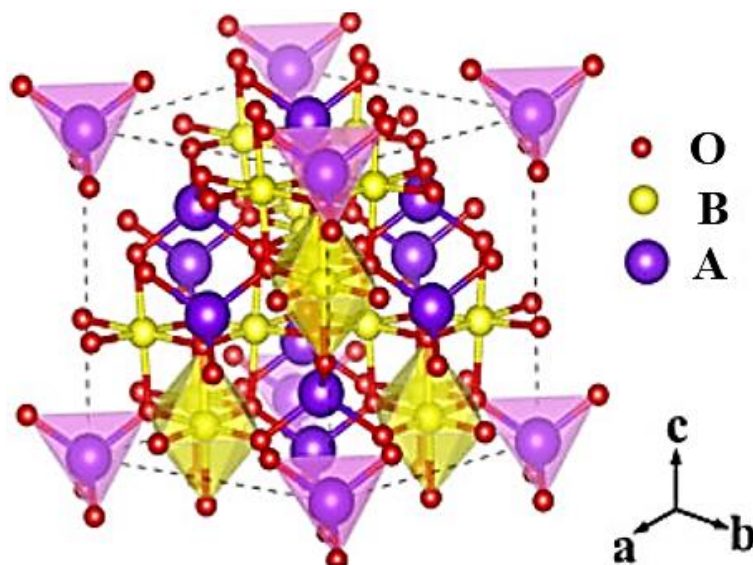


Figura 4. Estrutura do tipo espinélio. **Fonte:** Retirado de Zhao et al., 2018.

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é um óxido com uma estrutura cristalina do tipo espinélio inverso, que apresenta moderada magnetização de saturação cerca de 4.105 J/m^3 (Zhang et al., 2010), excelente estabilidade química e elevada dureza, sendo um ótimo material para mídias de gravação e outras aplicações tecnológicas (Silva, 2015). Nesse material, a direção $[100]$ é a direção de fácil magnetização, o que também é observado em ferritas mistas que contêm uma alta porcentagem de cobalto (Ying et al, 2019). Uma característica marcante da ferrita de cobalto é que o material possui uma constante de anisotropia magneto cristalina (relacionada ao alinhamento espontâneo paralelo e antiparalelo dos momentos magnéticos catiônicos segundo uma determinada direção cristalina) de valor relativamente grande e positivo (Mathew e Juang, 2007). Devido a essa propriedade, o cobalto é comumente usado como aditivo em outras ferritas para compensar a anisotropia pequena e negativa das mesmas quando puras (Goldman et al., 2006).

Normalmente, as ferritas do tipo espinélio que são dopadas com cobre possuem uma rede cristalina distorcida, fazendo com que a célula unitária do espinélio sofra um discreto crescimento em uma das arestas devido à inclusão de certa quantidade de cobre. Essa inclusão favorece a mudança da estrutura cristalina de espinélio cúbico para tetragonal, efeito conhecido como efeito Jahn-Teller. Esse fenômeno influencia diretamente as propriedades magnéticas e elétricas destas ferritas (Ribeiro, 2016).

Em relação à ferrita Mn-Zn, os íons Zn^{2+} ocupam preferencialmente os sítios A, nos quais cerca de 80% dos íons Mn^{2+} ocupam sítios A e 20% podem ocupar os sítios B (espinélio inverso) (Gama e Rezende, 2006). A forma como os íons são distribuídos nos dois tipos de sítios (octaédricos e tetraédricos) é designada pelo balanço de energia na rede cristalina, sendo que em temperaturas elevadas, a distribuição não pode ser controlada. Porém, para o caso da ferrita Mn-Zn, com composição química $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, por exemplo, como os íons de Mn^{2+} na presença de ar atmosférico são facilmente ionizados, mudando para o estado de valência Mn^{3+} . Logo, a estrutura do espinélio dependerá da condição de síntese realizada e da mudança do estado de ionização dos íons de Mn, pois, se durante a síntese, os íons de Mn^{2+} previstos na estequiometria mudam parcialmente para Mn^{3+} , a estrutura do espinélio torna-se aleatório, dado que os íons Mn^{3+} têm uma maior preferência pela posição octaedral do que os íons Fe^{3+} (Diniz et al., 2005).

Dessa forma, as características e/ou propriedades das ferritas do tipo espinélio dependem da distribuição dos cátions na rede e do grau de inversão e de ionização dos íons envolvidos, conforme ilustrado na Figura 5.

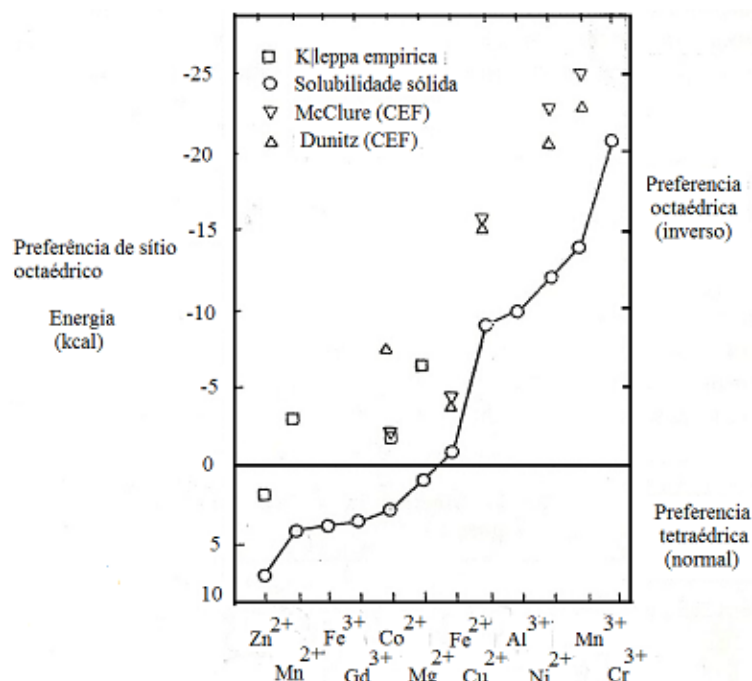


Figura 5. Energia preferencial dos cátions, para vários íons metálicos de transição nas posições A ou B. CEF para o campo elétrico cristalino. Fonte: Retirado de Navrotsky et al., 1968.

No caso específico das ferritas Mn-Zn a utilização de altas temperaturas pode resultar na evaporação de alguns constituintes e, por isso, modificar a estequiometria desejada, levando a formação de segunda fase. A volatilização do zinco a altas temperaturas contribui fortemente para formação da fase hematita, resultando num aumento da concentração dos íons Fe^{2+} e causando um aumento nos saltos dos elétrons (*electron hopping*), o que reduz a resistividade (Paiva, 2008).

2.2.1 Ferritas Mn-Zn e suas Aplicações como MARE

Nos últimos anos, a literatura reporta a utilização e as respostas eletromagnéticas de ferritas do tipo espinélio como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Dentre essas publicações, destacar destacam-se os autores que utilizaram a ferrita Mn-Zn como centro absorvedor, entre eles podem ser citados as pesquisas seguintes.

Gama et al. (2011) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com composição $\text{Mn}_{0,66}\text{Zn}_{0,34}\text{Fe}_2\text{O}_4$ incorporados em borracha de silicone por mistura mecânica. As frações de volume da ferrita na matriz de silicone foram de valores: (fv) = 0; 0,10; 0,15; 0,20; 0,27e 0,37. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 2 GHz a 18 GHz. Foi observado que a permeabilidade complexa e os espectros de permissividade aumentaram diretamente com o aumento da fração em volume de ferrita. Em relação à perda de reflexão observou-se valores mínimos e máximos das amostras apresentando fração em volume (fv) = 0,10 da ferrita Mn-Zn de - 5 dB na frequência de 13 GHz e para (fv) = 0,20 foi de -35 dB na frequência de 9 GHz, respectivamente.

Jie et al. (2013) analisaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com

composição $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sintetizadas pelo método sol-gel e incorporados em resina epóxi por mistura mecânica. As proporções em peso de ferrita para a resina epóxi foram de 1:200, 01:20, 03:20, 05:20, 07:20 e 9:20. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 10 MHz a 1 GHz. Foi observado, através dos resultados, que as perdas de reflexão com o valor máximo e mínimo de -16 dB e -14 dB na frequência de 800 MHz para as amostras com proporções de 9:20 e 1:200, respectivamente. Os autores sugeriram, através das respostas eletromagnética dos compósitos em estudo, que $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ são adequados para a aplicação em baixa faixa de frequência, sendo utilizado como material de absorção para proteger os dispositivos elétricos, por exemplo.

Wang et al. (2014) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com composição $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2, 0,5$ e $0,8$) sintetizadas pelo método sol-gel e incorporados em resina epóxi por mistura mecânica. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 10 MHz a 1 GHz. Foi observado, em relação à perda de reflexão, um valor máximo de -17 dB para composição $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e de valor mínimo de -15 dB para composição $\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ na frequência de 800 MHz. Os autores propuseram que os compósitos preparados poderiam potencialmente serem aplicados no campo de absorção de micro-ondas eletromagnética devido à perda de reflexão atuar em banda de baixa frequência (10 MHz a 1 GHz).

Sukanta et al. (2015) avaliaram as propriedades de absorção de micro-ondas em frequência na banda-X de $\text{Me}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{Me} = \text{Co}, \text{Mn}$ e Ni) que foram sintetizados pelo método sol-gel. O estudo se destaca pelo desenvolvimento de uma camada única e dupla camada composta materiais usando ferritas, dióxido de titânio e matriz de epóxi. Foi observado através dos resultados que o valor de perda de reflexão medido de camada única de ferrita NiZn atingiu o valor de -11,2 dB na frequência de 12,05 GHz, considerando que o valor da perda de reflexo de dupla camada de ferrita Co-Zn/ TiO_2 atingiu o valor de -24,3 dB na frequência de 12,02 GHz. Em relação à dupla camada de ferrita MnZn/ TiO_2 atingiu os valores de pico de perda de reflexão de -11,9 dB na frequência de 8,9 GHz e -22,93 dB na frequência de 11,98 GHz. O resultado mostrou que a propriedade de absorção de micro-ondas e a largura de banda de absorção de dupla camada absorvente foi encontrada para melhorar em comparação com uma única camada.

You et al. (2015) avaliaram as propriedades eletromagnética de ferritas Mn-Zn com calcinadas em temperatura de 600 °C por 30 minutos. As propriedades magnéticas e elétricas foram medidas nas faixas de frequências de 1 GHz a 18 GHz. Foi observado, em relação perda de reflexão, a menor perda de reflexo de -47,6 dB foi obtida em 13,2 GHz com 1,85 milímetros de espessura absorvente. Esse trabalho propôs uma maneira simples de fazer um bom material de absorção de micro-ondas eletromagnética a partir do precursor pré-sinterizado de ferrita Mn-Zn.

Kalarus et al. (2018) avaliaram as aplicações modernas de ferrita MnZn requeridas para a alta permeabilidade magnética inicial e estabilidade de frequência; o primeiro implica grãos grandes, enquanto o último alta resistividade nos limites dos grãos. Na pesquisa os autores buscaram a otimização baseada na dissolução homogênea de dopantes sob condições oxidativas e sua subsequente precipitação ao longo dos limites dos grãos. Isso foi realizado através da integração de platôs isotérmicos nos estádios superiores do estágio de resfriamento do processo final de queima. Ferritas MnZn foram sintetizadas com permeabilidade inicial (medida em $f = 10$ kHz, $B < 0,1$ mT, $T = 25$ °C) e perdas, expressas em $\tan(\delta)/\mu\text{i}$, de $3,1 \times 10^{-6}$ em 10 kHz e $20,5 \times 10^{-6}$ a 100 kHz ($B < 0,1$ mT, $T = 25$ °C), que refletem boa estabilidade de frequência. Esses resultados podem ser reproduzidos em escala piloto de produção.

Chen et al. (2019) avaliaram o desempenho da microestrutura, morfologia e absorção

de micro-ondas dos compósitos de ferrita $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com SiO_2 . Os resultados mostraram que ambas as camadas de revestimento de SiO_2 e $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ foram uniformes e finas. Os resultados dos parâmetros eletromagnéticos também indicaram que o desempenho aprimorado da absorção de micro-ondas se origina principalmente das contribuições substanciais da perda magnética para a perda de reflexão. O valor ideal da perda de reflexão de SiO_2 e $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com espessura de 2 mm pode atingir até -44,24 dB em 11,57 GHz. Além disso, o desempenho de absorção de micro-ondas foi atribuído à boa correspondência de impedância de onda, alta constante de atenuação, processos de relaxação múltipla e polarização interfacial múltipla.

Lei et al. (2019) avaliaram o efeito do tempo de moagem nas propriedades eletromagnéticas das ferritas de MnZn na faixa de MHz. O valor da permeabilidade inicial (μ_i) diminuiu em 20% quando o tamanho das partículas alcançou 1,16 μm devido à distribuição desigual do tamanho dos grãos, indicando que a microestrutura uniforme exigiu o tamanho adequado das partículas. A perda de histerese e a perda de corrente de *Foucault* deterioraram-se gradualmente a 3 MHz quando o tamanho de partícula foi de 1,21 μm a 100 °C. Um potencial excelente foi obtido pela ferrita de MnZn com alta permeabilidade inicial ($\mu_i = 887$), alta densidade de fluxo magnético de saturação ($B_s = 531$ mT) e baixas perdas totais ($P_{cv} = 1940$ kW/m³).

Zhou et al. (2020) estudaram as ferritas de espinélio MnZn (MZFs) sintetizadas por reação em estado sólido por método mecânico-químico. Os compósitos absorventes de micro-ondas foram fabricados com pós MZFs e FeSiAl. Com o aumento do conteúdo de MZFs, a magnetização da saturação diminuiu de 106,94 para 89,71 emu/g. Para eficiência de blindagem e perda de reflexão, o conteúdo ideal de MZFs foi de 10% em peso, a eficiência total de blindagem chegou a 45 dB. A largura de banda da perda de reflexão que excedeu -10 dB atingiu 4,6 GHz. Ao aumentar para 15% em peso, a perda mínima de reflexão pode chegar a -16,5 dB, mas a largura de banda diminuiu. O coeficiente de atenuação diminuiu com o aumento do conteúdo de MZFs.

Assim, percebeu-se a importância e a utilização promissora da ferrita Mn-Zn na área de Absorvedores de Radiação Eletromagnética. Dessa forma, a evolução da tecnologia de produção desses materiais absorvedores estaria relacionada diretamente com o estudo dos materiais, e exploração de técnicas para desenvolver um absorvedor com qualidades de absorção da radiação eletromagnética, para uma faixa cada vez mais ampla do espectro.

Tão importante quanto à escolha da composição ideal da ferrita Mn-Zn é o método pelo qual ela é obtida, uma vez que o método de obtenção irá influenciar diretamente nas propriedades intrínsecas das ferritas. Dessa forma, os processos de síntese e as variáveis de processamento (tempo, temperatura de sinterização e a taxa de aquecimento) afetam decisivamente as propriedades magnéticas, como a coercividade, a magnetização remanescente, as perdas por histerese, a magnetização de saturação e a permeabilidade magnética (You et al., 2015).

Esses materiais podem ser sintetizados por diferentes métodos de preparação, tais como: o método tradicional de mistura de óxidos (Wang et al., 2014; Jiang et al., 2012; Zapata et al., 2013), co-precipitação (Liu et al., 2019; Iqbal et al., 2013; Samadi et al., 2018), sol-gel (Yang et al., 2015; Ebrahimia et al., 2014; Ebrahimi et al., 2014 b), método de combustão (Kumar et al., 2019; Santos et al., 2014; Vieira et al., 2012), entre outros. Porém, o baixo grau de pureza, a heterogeneidade e a agregação são fatores a serem observados na escolha da técnica, principalmente para aplicação no campo de absorção eletromagnética. Com isso, a técnica de reação de combustão vem se destacando por ser uma técnica segura, rápida e que possui reprodutibilidade para produção de pós-cerâmicos, além de apresentar características interessantes, como custo relativamente baixo e normalmente leva a produtos com estrutura e

composição desejadas, oferecendo a possibilidade de obtenção de um produto em grande escala de produção e abrangendo uma larga possibilidade de aplicações.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese das ferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ com ($x = 0,5$ e $0,65$) foram utilizados os reagentes de elevada pureza (nitratos) e o combustível foi a glicina. A composição inicial da solução foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e nos redutores, utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos (Jain et al., 1981), de forma que se estabeleça a estequiometria da fase do interesse. A mistura redox de nitratos metálicos e combustível foi submetida ao aquecimento direto num reator e recipiente com capacidade de produção de 200 g/bateladas do produto, ilustrado na Figura 6.



Figura 6. Recipiente e reator utilizado para a obtenção de ferritas Mn-Zn por reação de combustão. **Fonte:** Diniz, 2017.

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), usando o programa DIFFRAC TOPAS. Assim, foi possível determinar a quantidade de cada fase presente na amostra de Mn-Zn. Os espectros de FTIR das amostras estudadas foram coletados em forma de pó e compósito, usando um espectrômetro Vertex 70 – Bruker, em comprimento de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} . A análise semiquantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinado por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva, modelo EDX-720, da marca SHIMADZU. Foi utilizado também o equipamento que se mede a granulometria na faixa de $0,3\text{ nm}$ a $8\text{ }\mu\text{m}$ no analisador de nanopartículas SZ-100 series (HORIBA Scientific). Os aspectos morfológicos das amostras da ferrita foram analisados através de um microscópio eletrônico de varredura, marca SHIMADZU, modelo Superscan SS-500. Na faixa de frequência entre 100 MHz e 10 GHz , foi utilizado um analisador de redes programável (Performance Network Analyzer – PNA) da Agilent, modelo N5231A.

De acordo com a teoria de linha de transmissão, a perda por reflexão (RL) pode ser calculada a partir do valor de impedância do material, Z_{in} , e da impedância característica do ar, Z_0^{ar} . A impedância do material é calculada com base na permissividade e permeabilidade relativa complexa, conforme a Equação 2 (Collin, 2001).

Dessa maneira, a reflexão é dada por:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\epsilon_r^*}} \tanh \left[j \left(\frac{\omega \cdot d}{c} \right) \sqrt{\mu_r^* \epsilon_r^*} \right] \quad \text{Eq. (2)}$$

onde se a Equação 3.

$$RL = 20 \log_{10} \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|$$

Eq. (3)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 7 está ilustrado o refinamento por Rietveld da mistura de três amostragens de cada composição em estudo.

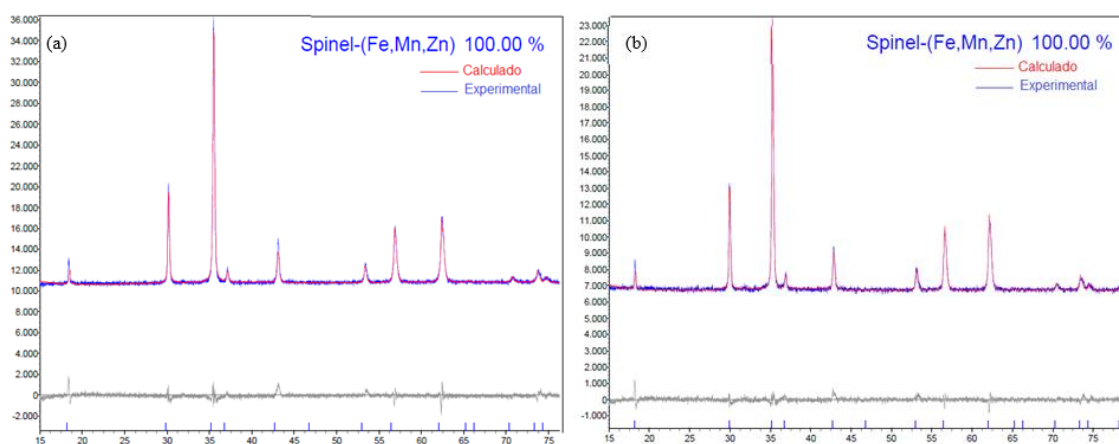


Figura 7. Difratomogramas de raios x com refinamento de Rietveld das amostras $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ (b).

De acordo com a Figura 7, os pontos experimentais (pontos azuis) foram ajustados à intensidade (linha vermelha) com o programa TOPAS cuja ficha padrão foi ICDD 89-7554. Todas as amostras apresentaram picos com alta intensidade e elevada largura basal para todas as reflexões, demonstrando a cristalinidade das amostras e suas características nanoestruturais. Mediante os dados de refinamento foi possível observar que, as quantidades de fases, para todas as amostras obtidas por reação de combustão em grande escala, foram de 100%, portanto, pode-se concluir que estas apresentaram única fase da ferrita MnZn, indicando a eficiência da técnica de combustão em possibilitar a obtenção desses sistemas monofásicos com características das partículas em nanoescala, além da possibilidade de obtenção em grande escala. Os parâmetros estruturais refinados e os fatores que dizem respeito ao progresso, à qualidade do refinamento e à concordância entre o perfil observado e calculado, R_{wp} e GOF, estão descritos na Tabela 3.

Tabela 3. Dados do refinamento de Rietveld das amostras $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$.

Amostras	R_{wp}	R_{exp}	GOF	Fases (%)	Parâmetros de Rede (Angstrom)
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	1,64	0,94	1,74	(ZnMnFe)(MnFe)O ₄ 100%	a=b=c=8,462
$Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$	1,65	1,18	1,39	(ZnMnFe)(MnFe)O ₄ 100%	a=b=c=8,455

Com base nos dados do refinamento obtidos, pode-se observar que a célula unitária permaneceu com simetria cúbica mesmo com a substituição do íon de Mn^{2+} por Zn^{2+} . O parâmetro de rede obteve uma leve redução na segunda e terceira casa decimal, quando é se comparado os sistemas entre si, ou seja, o aumento do teor de mols de Zn^{2+} diminuiu os valores do parâmetro de rede. Comparando esses resultados com o parâmetro de rede teórico da ferrita ($a = b = c = 8,442 \text{ (\AA)}$ JCPDF 89-7556), observou-se uma redução no parâmetro de rede. Essa redução pode ser explicada pela substituição dos íons Mn^{2+} pelos íons de Fe^{2+} nos sítios tetraédricos e octaédricos devido à diferença nos seus raios iônicos, mas observou-se que não foram valores de redução significativos.

Em relação aos indicadores numéricos que serviram de parâmetros de qualidade, tem-se o índice ponderado (Rwp) que deve ser analisado quando se deseja verificar se o refinamento está convergindo. Se ao longo dos ciclos de refinamento o valor RWP estiver diminuindo, significa que o refinamento esteve sendo bem-sucedido. Outro indicador adotado foi o índice esperado (Rexp), que mediu a qualidade das intensidades coletadas. Valores de Rwp e Rexp próximos significa que eles apresentaram uma mesma tendência. Sendo assim, foi possível considerar o refinamento como satisfatório. Por fim, é considerado satisfatório o refinamento cujo goodness-of-fit (GOF), valor equivalente da relação entre o Rwp e Rexp, fosse menor ou próximo ao valor de 1,7 (Rietveld, 1967). Assim pode-se considerar a partir desses parâmetros de qualidade que o refinamento realizado nas amostras em estudo foi considerado satisfatório.

Os espectros vibracionais na região do infravermelho referente às ferritas $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala, encontram-se ilustrados na Figura 8.

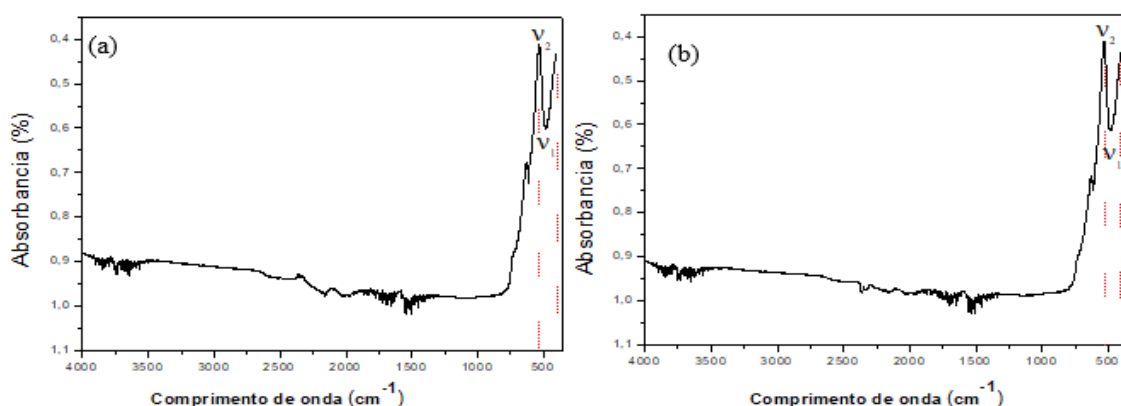


Figura 8. Espectros na região do infravermelho das amostras $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).

Com base nos espectros, foi possível observar duas bandas de vibrações dos íons bivalentes e trivalentes nos sítios tetraédricos e octaédricos na região de 590 e 455 cm^{-1} , característico da estrutura do espinélio em todas as amostras. A primeira banda ν_1 menos intensa, correspondeu às vibrações nos sítios octaédricos e a segunda banda ν_2 , mais intensa, correspondeu às vibrações nos sítios tetraédricos.

A vibração no sítio tetraédrico foi mais intensa do que o sítio octaédrico devido ao comprimento de ligação mais curto nos tetraedros em relação aos octaédricos. Essas bandas foram também observadas em materiais com estrutura de ferritas tipo espinélio por Deligoz et al. (2013) e Melo et al. (2015) na faixa de $590\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ quando sintetizaram ferritas magnéticas baseadas em cobalto, níquel, cobre e zinco, utilizando o método de micro-ondas/hidrotermal.

Na Tabela 4 estão apresentados os valores teóricos em porcentagem referentes aos óxidos individuais que constituíram a composição estequiométrica em mol, bem como os valores experimentais da análise semiquantitativa dos óxidos presentes das composições $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala, respectivamente, determinados por EDX.

Tabela 4. Valores teóricos e experimentais da composição química das amostras $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$.

Amostras	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO (%)	ZnO (%)
$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	$73,5 \pm 0,2$	$19 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,1$
Teórico	67,70	15,00	17,25
$Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$	$74 \pm 0,2$	$13 \pm 0,2$	$12 \pm 0,2$
Teórico	67,20	10,47	22,28

Observou-se que os percentuais experimentais dos óxidos de MnO e Fe₂O₃, apresentaram valores próximos aos obtidos teoricamente, indicando que a reação se manteve próxima a estequiometria prevista teoricamente para esses íons. Para quantidade de MnO, em média houve um aumento máximo de aproximadamente 21% em relação aos valores teóricos para a amostra $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, para a Fe₂O₃. Observou-se uma redução máxima de aproximadamente 9% em relação aos valores teóricos para a amostra $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$. Porém, o percentual de ZnO apresentou uma maior diferença em relação ao teórico, sendo observada uma diferença do valor teórico e experimental máximo de 55,1% e 56,5% para a amostra $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$, respectivamente.

Esse efeito pode ser explicado pela volatilização de Zn durante o processo de síntese, visto possivelmente as elevadas temperaturas de combustão alcançadas. Durante a síntese de combustão das ferritas mista tipo NiZn e MnZn, a temperatura média de chama na reação de combustão foi superior a 1000 °C, promovendo uma leve volatilização do Zn atribuída ao fato de que o ZnO tem um ponto de evaporação em torno de 1000 °C. Esse comportamento também foi observado por vários pesquisadores (Vieira et al., 2013; Dantas et al., 2013; Santos et al., 2012).

Na Figura 9 estão ilustrados os valores de distribuição dos diâmetros das partículas equivalente em função do volume cumulativo das ferritas com composições $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala, na faixa de 10 a 10.000 nm.

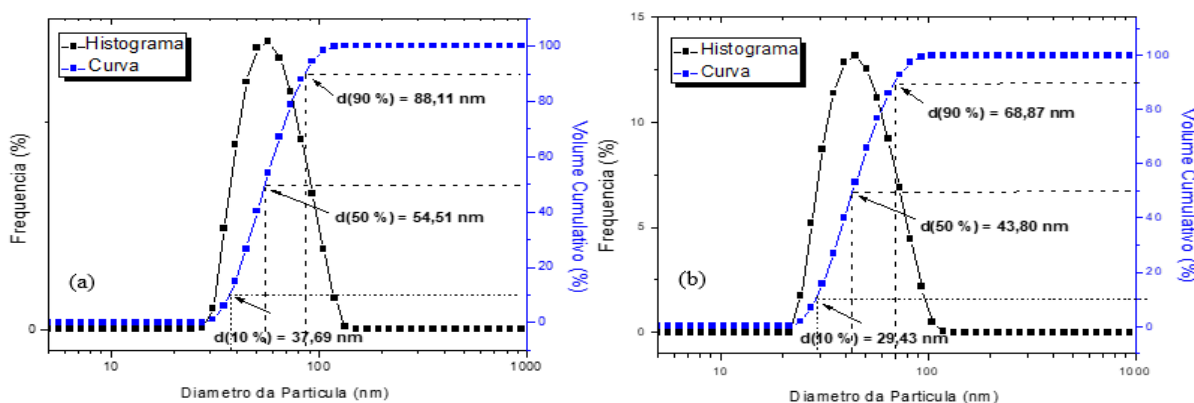


Figura 9. Distribuição granulométrica das amostras $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ (b).

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram distribuição relativamente larga, com um comportamento simétrico e monomodal. A amostra $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou uma curva mais estreita (Figura 9a) enquanto a amostra $\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou uma curva de distribuição de partículas mais larga (Figura 9b), sem grandes variações na distribuição e nos diâmetros médios de partículas.

Na Tabela 5 estão expressos os tamanhos dos diâmetros das partículas das composições $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$), de acordo com os índices de distribuição de tamanho de partícula D10, D50 e D90, respectivamente. Os parâmetros D10 e D90 estão relacionados aos diâmetros de corte da curva de distribuição acumulada em 10% e 90%, respectivamente, enquanto o parâmetro D50 está relacionado à mediana da distribuição e corresponde ao diâmetro médio de partícula (Dm).

Tabela 5. Diâmetros das partículas das amostras $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e $\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ de acordo com os índices de distribuição.

Amostras	D (10%) nm	D (50%) nm	D (90%) nm
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	37,69	54,51	88,11
$\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$	29,43	43,80	66,87

De acordo com os resultados extraídos da Tabela 5, pode-se observar, de forma geral, que o tamanho dos diâmetros das partículas sofreu uma variação crescente desde o início a D (10%) até D (90%) para todas as amostras. Fixando o diâmetro mediano (50%), a amostra $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresentou o maior tamanho de partícula, com valor de 54,5 nm, que coincidiu com uma curva de distribuição mais estreita, indicando a redução da distância média de separação entre as partículas.

O aumento da concentração de Zn^{2+} no sistema levou a uma diminuição do tamanho de partícula. Esse comportamento provavelmente esteve relacionado a uma possível diminuição da temperatura da chama de combustão à medida que o teor de Zn^{2+} foi aumentado no sistema, pois é sabido que uma baixa temperatura não aumenta o tamanho de partícula devido à baixa energia térmica promovida (Costa et al., 2004; Filho et al., 2012).

Na Figura 10 estão ilustradas as morfologias das amostras ferritas com composições $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$) obtidas por reação de combustão em grande escala.

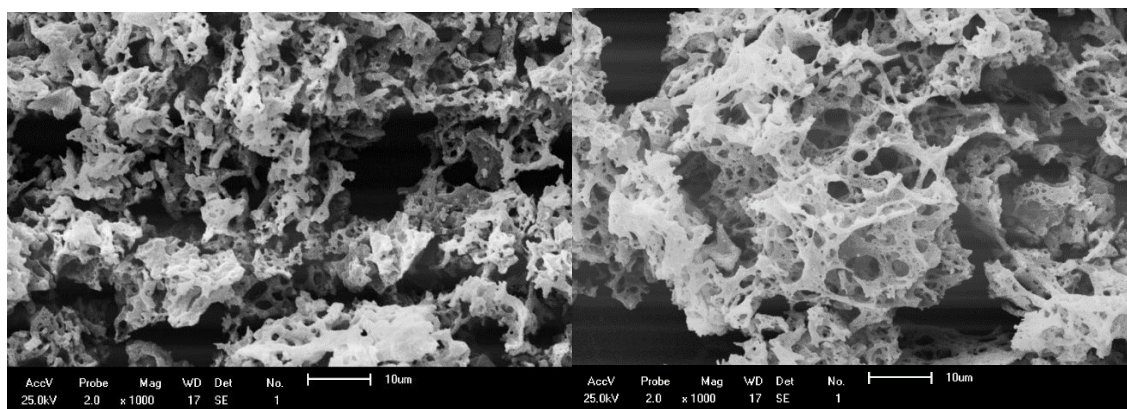


Figura 10. Características morfológicas obtidas por MEV da ferrita Mn-Zn para amostra $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) e $\text{Mn}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (b).

A partir das micrografias foi possível observar de forma geral que as amostras apresentaram aspecto poroso, constituídos por aglomerados não densos e de formato irregulares. Foi notada uma alta porosidade, o que possivelmente pode ser atribuída a maior liberação dos gases durante a combustão proporcionada pelo comportamento da glicina como combustível na reação, uma vez que a natureza da aglomeração é regida por entalpia e temperatura da chama gerada durante a combustão que, por sua vez, é dependente da natureza do combustível e da relação agente oxidante/agente redutor.

Na Figura 11 estão ilustradas as refletâncias (dB) para as nanoferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$). Observou-se que o valor da frequência se alterou, assim como o valor da refletividade. A alteração nas diferentes composições de ferritas vem comprovar a viabilidade do uso da ferrita de MnZn para aplicações como MARE para várias frequências requeridas.

O material com espessura de 18 mm apresentou o maior valor de refletividade, aproximadamente, -17 dB (na frequência de 7,0 GHz) para a amostra $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, ou seja, uma atenuação maior que 96% da radiação incidente conforme descrito a Tabela 1, revelando que esse material pode ser utilizado como um material absorvedor em altas frequências. Esse resultado pode ser justificado pelo fato da amostra $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ apresentar um maior tamanho de partícula se comparado com a amostra $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$, o que proporciona uma maior área de domínio.

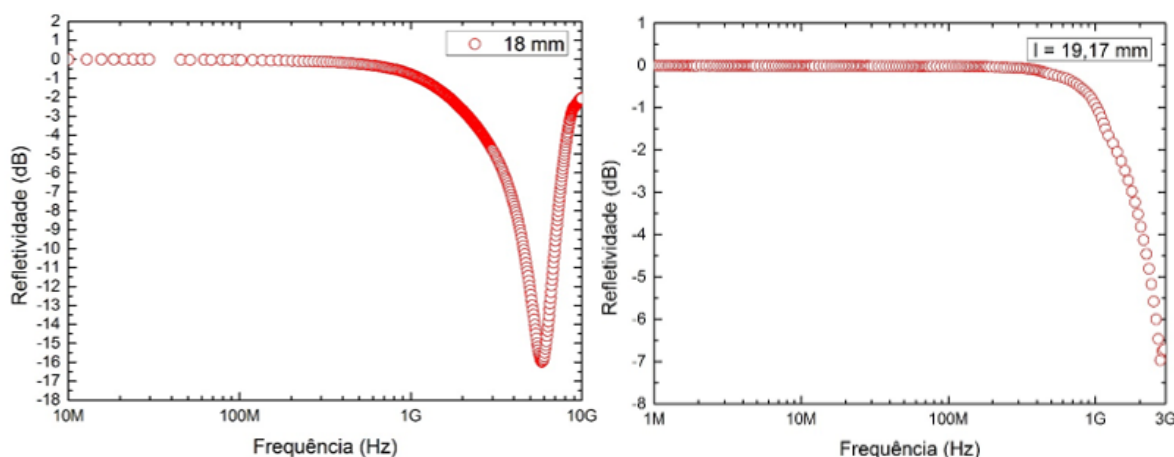


Figura 11. Medidas de refletividade para as amostras $Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (a) e $Mn_{0,35}Zn_{0,65}Fe_2O_4$ (b).

Os resultados obtidos e apresentados neste Capítulo mostraram uma metodologia promissora para apoiar estudos envolvendo o processamento de MARE com diferentes níveis de atenuação, em diferentes frequências e com diferentes espessuras, utilizando um aditivo disponível comercialmente. A partir desses resultados, pode-se gerenciar a obtenção de absorvedores híbridos pela combinação de aditivos magnéticos com diferentes concentrações em massa e espessura, na obtenção de absorvedores banda larga e de espessura mais reduzida na faixa de 8,0 - 10,0 GHz, com atenuação superior de -10 dB, ou seja, 90% de absorção da radiação incidente.

5. CONCLUSÕES

A síntese por reação de combustão foi uma técnica favorável para obtenção da $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0,5$ e $0,65$) em grande escala, monofásica, nanoescala e com alta cristalinidade. Morfologicamente, a adição de Zn causou uma diminuição no tamanho das partículas. A carga de ferrita apresentou valores de absorção máxima de -17 dB na faixa de 7 GHz. Os dados obtidos exibiram o comportamento promissor para a utilização da ferrita MnZn na faixa de frequência entre 6 a 8 GHz.

REFERÊNCIAS

Aisha Iftikhar, M.U. Islam, M.S. Awan, Mukhtar Ahmad, Shahzad Naseem, M. Asif Iqbal. Synthesis of super paramagnetic particles of $Mn_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ ferrites for hyperthermia applications. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 601, p. 116-119, 2014.

Amiri, M.; Salavati-Niasari, M.; Akbari, A. Magnetic nanocarriers: Evolution of spinel ferrites for medical applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 265, p. 29-44, 2019.

ANATEL, Agência Nacional de Telecomunicações, Plano de destinação das faixas de frequências.2015. Disponível em: <http://sistemas.anatel.gov.br/pdf/consulta/consulta.Asp?intpagina=1&intlivro=0>.

Brito, V. L. O. Ferritas Ni-Zn: breve revisão sobre o processo convencional de fabricação e as propriedades permeabilidade magnética e constante dielétrica. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, 2006.

Chen, Q.; Zhilon, L. L.; Cheng, W. Y.; Zhou, C.; Yi, J. Synthesis and enhanced microwave absorption performance of $CIP@SiO_2@Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ ferrite composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 779, p. 720-727, 2019.

Collin, R. E. Foundations for microwave engineering. *New York: John Wiley & Sons*, 2001. 924p.

Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. *Revista de Propriedade Industrial – RPI*, nº BR 10 2012 002181-3.

Costa, A. C. F. M.; Diniz, A. P. A.; Gama, L.; Morelli, M. R.; Kiminami, R. H. G. A. Comparison of Ni-Zn ferrite powder preparation by combustion reaction using different synthesization rotes. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, v. 20-21, p. 582-587, 2004.

Cullity, B. D., Graham, C. D. Introduction to Magnetic Materials. 2nd edition. *Wiley, New Jersey*, p. 550, 2009.

Dantas, J.; Santos, J. R. D.; Cunha, R. B. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Use of Ni-Zn Ferrites Doped with Cu as Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil to Methyl Esters. *Materials Research*, v. 16, p. 625-627, 2013.

Deligöz, H.; Baykal, A.; Toprak, M.S.; Tanriverdi, E.E.; Durmus, Z.; Sözeri, H. Synthesis, structural, magnetic and electrical properties of $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.2$) nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 646-654, 2013.

Diniz, A. P. A.; Gama, L. F. V.; Costa, A. C. F. M.; Menezes, R. R.; Kiminami, R. H. G. A. Propriedades magnéticas e microestrutura de amostras sinterizadas de pós de ferritas Ni-Zn preparadas por diferentes rotas de síntese de combustão. *49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*. São Pedro, 2005.

Diniz, V. C. S. Síntese por Reação de Combustão em Escala Piloto de Nanoferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para uso como Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Campina Grande, 2017.

Ebrahimia, S. A. S.; Masoudpanaha, S. M.; Amiria, H.; Yousefzadeha, M. Magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles obtained by SHS and sol-gel autocombustion techniques. *Ceramics International*, v. 40, p. 6713-6718, 2014a.

Ebrahimi, S. A. S.; Masoudpanah, S. M. Effects of pH and citric acid content on the structure and magnetic properties of MnZn ferrite nanoparticles synthesized by a sol-gel autocombustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 357, p. 77-81, 2014b.

Filho, A. C. G., A. N. Simões, L. S. Neiva, L. Gama, L., J. B. L. Oliveira, J. B. L. Efeito da concentração de zinco nas características estruturais do Sistema $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ obtido por reação de combustão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 7.1, p. 39-42, 2012.

Gama, A. M.; Rezende, M. C.; Dantas, C. C. Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 2782-2785, 2011.

Gama, A. M.; Rezende, M. C. Desenvolvimento de Materiais Absorvedores de radiação eletromagnética baseados em nanoferritas. *Relatório Técnico-Científico*, 2006.

Goldman, A. Modern Ferrite Technology, Second edition, Springer, Pittsburgh, 2006.

Gomide, G. S. Propriedades magnéticas intrínsecas e coletivas de nanopartículas de ferritas mistas de Zn-Mn. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília. Brasília, 2013.

Ibrahim, S. H.; Shokrollahi, S. A. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 903-915, 2012.

Hasan, I. H.; Hamidon, M. N.; Ismail, A.; Ismail, I. Nickel zinc ferrite thick film with linseed oil as organic vehicle for microwave device applications. *Materials Chemistry and Physics*, v. 27, p.121790, 2019.

Iqbal, M.; Asif, Misbah-U-I, Irshad Ali; Hasan M. Khan; GHulam Mustafa; Ihsan Ali. Study of electrical transport properties of Eu^{+3} substituted MnZn-ferrites synthesized by co-precipitation technique. *Ceramics International*, v. 39, p. 1539-1545, 2013.

Kalarus, J.; Kogias, G.; Holz, D.; Zaspalis, V. T. High permeability-high frequency stable MnZn ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 2788-2794, 2012.

Jain, S. R.; Adiga, K. C.; Verneker, V. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxider mixture. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

Patel, J.; Parekh, K.; Upadhyay, R. V. Performance of Mn-Zn ferrite magnetic fluid in a prototype distribution transformer under varying loading conditions. *International Journal of*

Thermal Sciences, v. 114, p. 64-71, 2017.

Kaiqi, J.; Li, K.; Peng, C.; Zhu, Y. Effect of multi-additives on the microstructure and magnetic properties of high permeability Mn–Zn ferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, p. 472-476, 2012.

Jie, W. W.; Zang, C. G.; Jiao, Q. J. Fabrication and performance optimization of Mn–Zn ferrite/EP composites as microwave absorbing materials. *Chinese Physics*, v. 22, 2013.

Xie, J.; Zhang, Y.; Yan, C.; Song, L.; Wen, S.; Zang, F.; Chen, G.; Ding, Q.; Yan, C.; Gu, N. High-performance PEGylated MnZn ferrite nanocrystals as a passive-targeted agent for magnetically induced cancer theragnostic. *Biomaterials*, v. 35, p. 9126- 9136, 2014.

Kebede K. Kefeni, Titus A. M. Msagati, Bhiekie B. Mamba. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterization and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*, v. 215, p.37-55, 2017.

Kebede, K.; Kefeni, T. A. M.; Msagati, TI, T.; Nkambule, B.; Mamba, B. Spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications and their toxicity. *Materials Science and Engineering*, v. 107, p. 110314, 2020.

Kogias, G., V. Tsakaloudi, P. Van Der Valk, V. Zaspalis. Improvement of the properties of MnZn ferrite power cores through improvements on the microstructure of the compacts. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 324, p. 235-241, 2012.

Kumar, M. K.; kumar, E. R.; Srinivas, C. H.; Prasad, G.; Sastry, D. L. Structural and magnetic properties of CuFe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by cow urine assisted combustion method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 484, p. 120-125, 2019.

Leal, E.; Basílio, S. T.; Dantas, J.; Richa, P.; Lima, R. C.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, n. 11, p. 8100-8118, 2020.

Lee, S. M. International Encyclopedia of composites. v. 6, *VHC Publishers*, New York, 1991.

Lei, W. G.; Cheng, R.; Yan, C.; Ge, H. Effects of second milling time to the core loss of MnZn ferrites for high frequency application. *Physica B: Condensed Matter*, v. 552, 1, p. 6-10, 2019.

Liu, H.; Li, A.; Ding, X.; Yang, F.; Sun, K. Magnetic induction heating properties of Mg_{1-x}Zn_xFe₂O₄ ferrites synthesized by co-precipitation method. *Solid State Sciences*, v. 93, p. 101-108, 2019.

Lopes, B. H. K.; Portes, R. C.; Amaral Junior, M. A.; Florez-Vergara, D. E.; Baldan, M. R. X Band electromagnetic property influence of multi-walled carbon nanotube in hybrid MnZn ferrite and carbonyl iron composites. *Journal of Materials Research and Technology*. V. 9, p. 2369-2375, 2020.

Marinho, C. S. Caracterização de Materiais Absorvedores de Ondas Eletromagnéticas. *Tutorial*, 2015. Disponível em: <https://www.teleco.com.br/tutoriais/tutorialcaracmat/default.asp>, acessado em 19 de novembro de 2019.

- Mathew, D. S.; Juang, R-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, v. 129, p. 51-65, 2007.
- Navrotsky, A.; Klepa, O. J. Thermodynamics of formation of simple spinels. *Journal Inorganic and Nuclear Chemistry*, v. 30, p. 479, 1968.
- Paiva, A. C. L. A. Influência da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} na morfologia e comportamento eletromagnético de ferritas Mn-Zn, Dissertação de Mestrado, Coordenação de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, 2008.
- Pereira, J. J. Caracterização Eletromagnética de Materiais Absorvedores de Microondas Via Medidas de Permissividade e Permeabilidade Complexas na Banda X. Universidade de Taubaté, Taubaté, SP., Brasil. 2007.
- Ribeiro, V. A. S. et al. Investigação das propriedades magnéticas e microestrutura da ferrita de chumbo e cobre. v. 62, 2016.
- Rietveld, H. M., Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p.151, 1967.
- Samadi, M. S.; H. Shokrollahi, A. Zamanian. The magnetic-field-assisted synthesis of the Co-ferrite nanoparticles via reverse co-precipitation and their magnetic and structural properties. *Materials Chemistry and Physics*, v. 215, p. 355-359, 2018.
- Santos, P. T. A.; Araújo, P. M. A. G.; Costa, A. C. F. M.; Cornejo, D. R. Magnetic Study of Nanoferrites $CoFe_2O_4$ Obtained by Reaction of Combustion. *Materials Science Forum (Online)*, v. 798-799, p. 402-406, 2014.
- Santos, R. L. P. S.; Tavares, M. M.; Cornejo, D. R.; Kiminami, R. H. G A.; Costa, A. C. F. M. Comparative Analysis of Sintering $Mn_{0.65}Zn_{0.35}Fe_2O_4$ ferrite by Microwave Energy and N_2 Atmosphere. *Materials Science Forum (Online)*, v. 727-728, p. 1272-1277, 2012.
- Nasrin, S.; Chowdhury, F. -U. -Z.; Hoque, S. M. Study of hyperthermia temperature of manganese-substituted cobalt nano ferrites prepared by chemical co-precipitation method for biomedical application. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 479, p. 126-134, 2019.
- Silva, A. S.; Dantas, J.; Santos, J. R. D.; Cunha, R. B. L.; Kiminami, R. H. G. A.; Costa, A. C. F. M. Synthesis, characterization and catalytic performance of nanoferrites in the esterification reaction. *20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT)*, 2012.
- Silva, M. A. P. Síntese de ferritas de cobalto e níquel dopadas com zinco e caracterização das suas propriedades magnéticas. Tese de pós-graduação em Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte/RN, 2015.
- Silva, V. A.; Pereira, J. J.; Nohara, E. L.; Rezende, M. C. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de Ca modificada com íons CoTi e dopada com La. *Journal of Aerospace Technology and Management*, v. 1, n. 2, p. 255-263, 2009.
- Srinivasamurthy, K. M.; Angadi, J.; S. P.; Matteppanavar, K. S.; Sarychev, D. A.; Kumar, P.

- M. Tuning of ferrimagnetic nature and hyperfine interaction of Ni^{2+} doped cobalt ferrite nanoparticles for power transformer applications. *Ceramics International*, v. 44, p. 9194-9203, 2018.
- Sukanta, G. C.; Nayak, S. K. Sah, P. C. Routray, A. K. Roy, Baskey, H. Microwave absorption properties of double-layer composites using CoZn/NiZn/MnZn-ferrite and titanium dioxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 377, p.111-116, 2015.
- Sukanta, D., Nayak, G. C.; Sahu, S. K.; Routray, P. C.; Roy, A. K.; Baskey, H. Microwave absorption properties of double-layer composites using CoZn/NiZn/MnZn-ferrite and titanium dioxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 377, p. 111-116, 2015.
- Vieira, D. A.; Diniz, V. C. S.; Kiminami, R. H. G A.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M. Ferrite $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ Synthesized by Combustion Reaction in a Microwave Oven Using Urea and Glycine as Fuel: Influence of Power. *Materials Science Forum (Online)*, v. 727-728, p. 1217-1221, 2012.
- Vieira, D. A.; Diniz, V. C. S.; Cornejo, D. R.; Costa, A. C. F. M.; Kiminami, R. H. G. A. Study of the Reproducibility of Ni-Zn Nanoferrite Obtained by Combustion Reaction. *Materials Science Forum (Online)*, v. 775-776, p. 415-420, 2014.
- Vieira, D. A. Processamento e caracterização de nanoferritas Ni-Zn para desenvolvimento de dispositivos magnéticos moles. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) Universidade federal de Campina Grande, PB, 2013.
- Wang, S-F, Chiang, Y-J.; Hsu, Y-F.; Chen, C-H. Effects of additives on the loss characteristics of Mn–Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 365, p. 119-125, 2014.
- Wang, W.; Zang, C. G.; Qing, J. J. Synthesis, structure and electromagnetic properties of Mn–Zn ferrite by sol–gel combustion technique. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 349, p. 116-120, 2014.
- Waqas, H.; Qureshi, A.H.; Subhan, K.; Shahzad, M. Nanograin Mn–Zn ferrite smart cores to miniaturize electronic devices. *Ceramics International*, v. 38, p. 1235-1240, 2012.
- Yang, L.; Xia, G.; Liu, J. MnZn ferrite synthesized by sol–gel auto-combustion and microwave digestion routes using spent alkaline batteries. *Ceramics International*, v. 41, p. 3555-3560, 2015.
- Xiong, Y.; LuO, H.; Yan, Y.; Chen, F. Synergistic effect of silica coated porous rodlike nickel ferrite and multiwalled carbon nanotube with improved electromagnetic wave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 802, p. 364-372, 2019.
- You, C.; Fan, X.; Tian, N.; He, J. Improved electromagnetic microwave absorption of the annealed pre-sintered precursor of Mn–Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 381, p. 377-3811, 2015.
- Zapata, A.; Herrera, G. Effect of zinc concentration on the microstructure and relaxation frequency of Mn–Zn ferrites synthesized by solid state reaction. *Ceramics International*, v. 39, p. 7853-7860, 2013.
- Zhang, H.; Liu, Z.; Yao, X.; Zhang, L.; Wu, M. Dielectric and magnetic properties of ZnCo-substituted X hexaferrites prepared by citrate sol–gel process. *Materials Research Bulletin*, v. 38, p. 363-372, 2010.

Zhang, N. A.; Liu, X.; Huang, Y.; Wang, M. Novel nanocomposites of cobalt ferrite covalently-grafted on graphene by amide bond as superior electromagnetic wave absorber. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 540, p. 218-227, 2019.

Zhao, Z.; Yao, J.; Sun, B.; Zhong, S.; Ouyang, C. First-principles identification of spinel CaCo_2O_4 as a promising cathode material for Ca-ion batteries. *Solid State Ionics*, v. 326, p. 145-149, 2018.

Zhenfeng, L.; Xing, H.; Liu, Y.; Wang, H. Hydrothermally synthesized Zn ferrite/multi-walled carbon nanotubes composite with enhanced electromagnetic-wave absorption performance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 731, p. 745-752, 2018.

Zhou, T.; Xue, J.; Liu, W.; Wang, M.; Song, T. Microstructural and magnetic evolution of MnZn/FeSiAl composites synthesized by mechanochemistry. *Ceramics International*, v. 46, p. 1784-1792, 2020.

Capítulo 11

IMPORTÂNCIA DA TÉCNICA DE DISPERSÃO DE LUZ DINÂMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULA DE MATERIAIS CERÂMICOS

Deisy Teles de Araújo

Samuel Barbosa Araújo

Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa

Ana Flávia Felix Farias

RESUMO: A técnica de dispersão de luz dinâmica (*Dynamic Light Scattering* – DLS) é utilizada para a análise de tamanho de partículas que consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo e a medida (leitura) ocorre mediante o movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado. A DLS tem sido amplamente utilizada para determinação de tamanho de partículas, uma vez que este parâmetro é importante na indústria e em diversas aplicações devido à relação existente entre o tamanho de partícula e as propriedades dos materiais, podendo ser utilizada para quantificar, por exemplo, o tamanho de proteínas, ácidos nucleicos, micelles, hidratos de carbono, além de medir diferentes tipos de partículas em tamanho micrométricos e até menores que um nanômetro. Assim, no presente capítulo foi objetivo apresentar um levantamento realizado a partir de publicações em *reviews*, artigos periódicos (na plataforma *online* "Science direct") e em trabalhos acadêmicos (desenvolvidos pelo grupo LabSMaC/UFCG) buscando identificar os diferentes tipos de materiais cerâmicos (com foco nos óxidos ferrosos) que têm sido produzidos por reação de combustão e que, por sua vez, vem sendo caracterizados utilizando a técnica DLS como método de determinação do tamanho de aglomerados ou partículas. Além disso, identificando também os equipamentos e os respectivos métodos utilizados na preparação das amostras para a quantificação.

Palavras-chave: DLS, materiais cerâmicos, granulometria, reação de combustão.

1. INTRODUÇÃO

Existem diferentes métodos para determinar granulometria, podendo citar as técnicas de microscopia, peneiramento, sedimentação, sensoriamento óptico e elétrico, espalhamento de luz a *laser* (estático ou dinâmico) e medida de área de superfície (Kang et al., 2019). Dentre as técnicas citadas, a presente pesquisa destaca a importância da técnica de Dispersão de luz dinâmica (*Dynamic Light Scattering* – DLS), que é uma técnica aplicada para determinação de análise de tamanho de partículas a mais de 50 anos (anteriormente, conhecida como “espectroscopia de correlação de fótons” ou “dispersão de luz quase elástica”) e consiste na análise das flutuações de intensidade da luz espalhada em um determinado ângulo (Nomoura et al., 2013).

A técnica DLS utiliza o método de dispersão de partículas em fase líquida associado com um processo de medida óptica através de difração de *laser*. Neste método é combinado a relação proporcional entre a difração do *laser* e a concentração e tamanho de aglomerados. A leitura ocorre através do movimento Browniano das partículas em um dispersante adequado.

Uma vez que as propriedades dos materiais podem ser interferentes em suas aplicações, assim como também na análise de DLS devido as diferentes interações que pode haver com o tipo de dispersante utilizado, o conhecimento sobre da técnica de Dispersão de Luz Dinâmica faz-se necessário para a determinação do tamanho de partícula com maior qualidade e confiabilidade dos resultados.

Nesse contexto, diante da crescente aplicação da utilização da técnica DLS para a determinação de tamanho de partículas de diferentes materiais, no presente capítulo é apresentado um estudo de revisão da literatura, em periódicos e trabalhos acadêmicos com ênfase na caracterização por DLS de materiais cerâmicos (a base de óxidos ferrosos) obtidos por reação de combustão, na intenção de identificar os métodos que vêm sendo utilizados para a determinação de granulometria por DLS que promovem um melhor desempenho e confiabilidade dos resultados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dispersão de Luz Dinâmica (*Dynamic Lyght Scattering* - DLS)

Atualmente, a técnica de DLS é um dos métodos mais comuns usados no dimensionamento de nanopartículas (NP). Na análise por DLS, as partículas dispersas em um fluido têm suas posições relativas, pois mudam o tempo todo em solução devido ao movimento browniano, e quando uma partícula é iluminada por uma fonte de luz, como um *Laser*, ela irá espalhar luz em todas as direções devido a esse movimento. Portanto, essa análise fornece informações sobre o movimento das partículas, movimento este que é a causa das flutuações da intensidade (Nomoura et al., 2013).

Na análise a amostra é misturada em um dispersante de índice de refração adequado, que é colocado em uma cubeta (geralmente de vidro) e exposto a um feixe de luz (onda eletromagnética) e, à medida que a luz incidente interage com a solução, resulta no movimento browniano das partículas. Assim, há uma alteração de intensidade e a direção do feixe de luz devido a um processo conhecido como espalhamento. Como as partículas na solução estão em constante movimento aleatório devido à sua energia cinética, assim como a variação da intensidade do feixe de luz com o tempo, isso pode ser usado para medir o coeficiente de difusão das partículas (Prasad, Ramesh e Srinivas, 2018).

Capítulo 11 - Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula de materiais cerâmicos

A DLS mede as flutuações na intensidade da luz dispersa ao longo do tempo, sendo esta correlacionada com o diâmetro hidrodinâmico das partículas através da função de correlação e da equação de Stokes-Einstein, em que, o diâmetro hidrodinâmico calculado é uma média de um conjunto de diâmetros diferentes do verdadeiro. A análise assume que o objeto medido é de forma esférica e o(s) coeficiente(s) de difusão de nanopartículas (D_f) é então calculado ajustando a função de auto correlação, e usado para determinar o diâmetro hidrodinâmico (ou raio) das partículas d_H através da equação de Stokes-Einstein: $D_f = k_B T / 3\pi\eta d_H$, onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura de suspensão e η é a viscosidade do meio circundante (solvente/dispersante (Caputo et al., 2019; Lim et al., 2013; Maguire et al., 2018).

Por definição, o diâmetro hidrodinâmico é o diâmetro de uma esfera rígida hipotética que difunde com a mesma velocidade que a partícula sendo medida. Na prática, as partículas são solvatadas e podem ser, esféricas ou não esféricas, enquanto se movem dinamicamente em solução e, portanto, é um indicador do tamanho aparente da partícula solvatada que é aproximada como esférica. À medida em que a superfície da partícula é modificada, por meio da funcionalização ou aglomeração e agregação, a aproximação do diâmetro hidrodinâmico muda, o que pode levar a incertezas nas dimensões calculadas subsequentes. Isso pode ser crítico para análises de alta resolução ou para a adoção de instrumentos de alta resolução, onde os resultados podem ser considerados questionáveis. No entanto, adotando técnicas, materiais de referência e protocolos adequados, é possível obter informações muito valiosas sobre a superfície da partícula, se as medições forem feitas corretamente (Maguire et al., 2018).

A detecção da frequência da luz pode ser captada por detectores que estarão posicionados no equipamento em dois possíveis ângulos, 90° ou para os equipamentos mais modernos 173° (Figura 1).

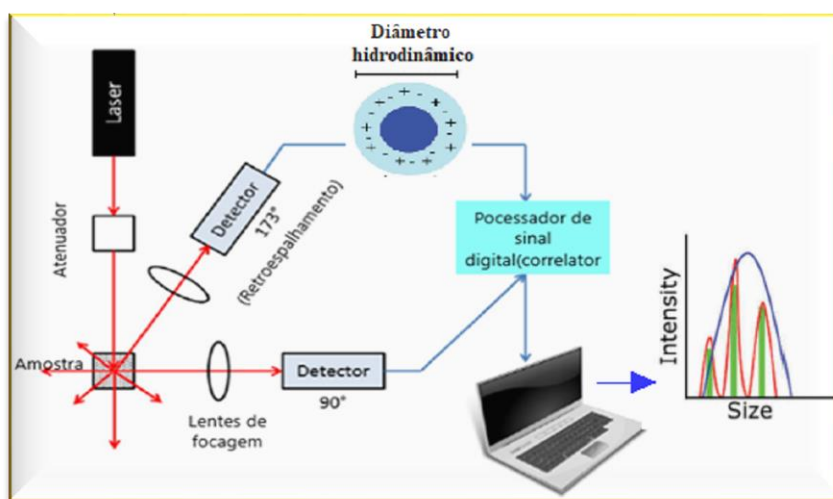


Figura 1. Fluxograma de funcionamento da instrumentação da técnica de DLS. **Fonte:** Adaptado de Bhattacharjee (2016) e Maguire et al. (2018).

A intensidade da luz espalhada pelas partículas depende do tamanho das mesmas, e, portanto, as maiores se dispersam intensamente em menores ângulos, e partículas menores se espalham com menor intensidade em ângulos mais amplos (Bhattacharjee, 2016). Se as moléculas/partículas mudarem suas posições relativas por uma distância da ordem de metade do comprimento de onda da fonte de luz, a intensidade vai mudar significativamente (Gendal, 2019).

Capítulo 11 - Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula de materiais cerâmicos

A agregação de NP distorcerá a distribuição de tamanho de partícula, devido à teoria de Rayleigh, em que a intensidade da luz dispersa é proporcional à sexta potência do diâmetro e, portanto, a análise é fortemente ponderada em relação ao tamanho de partícula maior (Maguire et al., 2018). Assim, de acordo com o reportado no trabalho de Bhattacharjee (2016), no espalhamento de Rayleigh, quando as partículas são $1/10$ em tamanho do comprimento de onda da luz incidente (ou seja, $\lambda/10$), a luz dispersa carrega a mesma energia da luz incidente (espalhamento elástico) e não depende do ângulo. No entanto, quando o tamanho das partículas excede esse limiar de $\lambda/10$, o espalhamento de Rayleigh é substituído pelo espalhamento anisotrópico de Mie, onde a luz espalhada é desigual em energia (espalhamento inelástico) em relação à luz incidente e dependente do ângulo (Figura 2) onde a luz dispersa é mais intensa na direção da luz incidente.

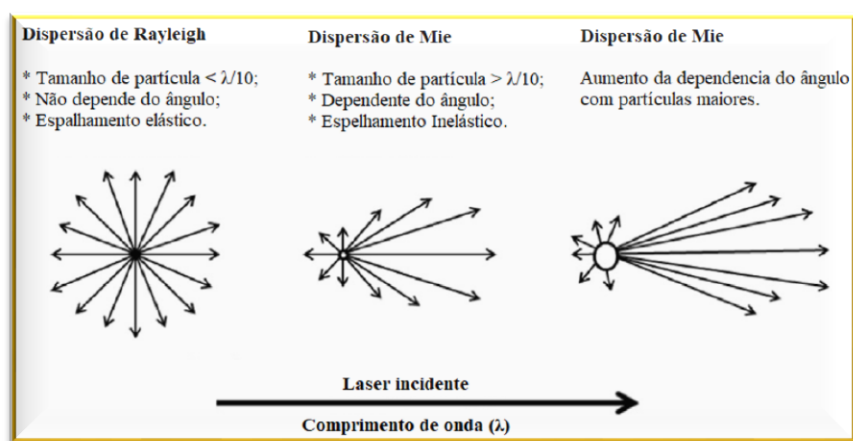


Figura 2. Esquema mostrando as diferenças entre a dispersão de Rayleigh e Mie. **Fonte:** Adaptado de Bhattacharjee, 2016.

A técnica de DLS possui limitações que afetam a caracterização de amostras polidispersas. É uma metodologia de intensidade ponderada baseada em conjunto, que geralmente é adequada apenas para amostras monodispersas. Quando uma amostra polidispersa é analisada usando DLS, a média (Z) ou média cumulada consistirá em apenas um valor, ponderado em relação ao maior componente. O índice de polidispersão (PDI) pode ser usado para informar o usuário do grau de polidispersão na amostra e é gerado com base na largura de uma distribuição gaussiana hipotética. Um PDI maior que 0,4 indica que a amostra é polidispersa e o desvio padrão relativo (RSD) pode ser calculado com base nos dados da análise de rastreamento de nanopartículas e age de maneira semelhante, onde valores de RSD maiores que 40 estão indicando uma amostra polidispersa (Maguire et al., 2018).

2.2 Importância da Determinação do Tamanho de Partícula por meio da Técnica DLS

A técnica de dispersão de luz dinâmica é amplamente utilizada para estabelecer, por exemplo, o tamanho de proteínas, de ácidos nucleicos, de micelles, de hidratos de carbono, e outros. Ainda pode igualmente medir as partículas em tamanho menores de um nanômetro. Além disso, a técnica DLS pode ser usada também para calcular o peso molecular das partículas e para identificar os tipos diferentes da molécula presentes na mesma solução (Fields, 2018).

A análise do tamanho de partícula na faixa de tamanho submicrométrica é realizada rotineiramente usando o método DLS, que investiga a mobilidade hidrodinâmica das

partículas. O sucesso da técnica baseia-se principalmente no fato de que fornece estimativas do tamanho médio de partícula e da distribuição de tamanho em poucos minutos (ISO 22412, 2017).

O conhecimento do tamanho de partículas é um parâmetro importante para a indústria e diversas aplicações devido à relação existente entre o tamanho de partícula e as propriedades dos materiais. Por exemplo, nas indústrias de tintas e pigmentos, a granulometria tem influência nas propriedades de aparência, incluindo brilho e força tintorial (Dressler et al., 2016); o tamanho de partícula do cacau em pó usado no chocolate afeta a cor e o sabor (Gonçalves e Lannes, 2010), já na indústria de cimento o tamanho das partículas influencia a taxa de hidratação e força (Castro et al., 2011). Nos materiais cerâmicos, verifica-se que o tamanho das partículas afeta fortemente a microestrutura e força, uma vez que, com a diminuição do tamanho das partículas, a porosidade aparente diminui gradualmente, levando a um aumento na resistência à compressão (Ali et al., 2017).

Um exemplo a ser citado é o estudo feito por Marín et al. (2018) que utilizando a técnica DLS para análise de granulometria de diferentes tipos de sílica, reportaram a importância da técnica na determinação do tamanho de partícula, pois a sílica ocorre em um estado agregado com tamanhos de partículas primárias na ordem de grandeza em nanômetros ou em estado aglomerado de tamanho micrométrico. Por isso Marín e seus colaboradores reportam a relevância de considerar a distribuição de tamanho da sílica, para uma dada via de exposição, devido ao risco de causarem danos à saúde, por exemplo, a inalação de partículas no trato respiratório humano, o tipo de aglomerados maiores podem ser depositados na região nasofaríngea, os pequenos aglomerados podem ser parcialmente depositados na região traqueobrônquica, e materiais pequenos de grandeza nanométrica podem penetrar na região alveolar do pulmão.

Em virtude das elevadas energias superficiais que apresentam os pós cerâmicos, quando em meio líquido, as forças de Van der Waals atuam no sentido da desestabilização das suspensões, pela formação de aglomerados. Com o objetivo de eliminar esses efeitos, são utilizadas substâncias que buscam neutralizar essa reatividade entre as partículas, que são denominadas defloculantes (Gomes et al., 2005).

Considerando que as propriedades dos materiais podem ser interferentes em suas aplicações, assim como também na análise de DLS devido as diferentes interações que pode haver com o tipo de dispersante utilizado, o conhecimento sobre da técnica de Dispersão de Luz Dinâmica faz-se necessário para a determinação do tamanho de partícula com maior qualidade e confiabilidade dos resultados. Nesse contexto, o presente capítulo se caracteriza como uma revisão da literatura em *reviews*, artigos periódicos, teses e dissertações, onde se buscou avaliar e identificar a crescente aplicação e utilização da técnica DLS, com a finalidade de determinação de tamanho de partícula de diferentes materiais, com ênfase em materiais cerâmicos obtidos por reação de combustão, ou mesmo com a finalidade de otimização da técnica.

3. EXPERIMENTAL

O estudo teórico realizado e apresentado neste capítulo foi desenvolvido em dois momentos: o primeiro, a partir de um levantamento de publicações em periódicos no período de anos entre 2015 e janeiro de 2020, utilizando a plataforma *online Science Direct*. Esse levantamento foi realizado buscando trabalhos *reviews* e artigos periódicos, utilizando as palavras-chave: *Particle Size Distribution* (PSD), *Dynamic light Scattering* (DLS) e *Combustion Reaction*. Em um segundo momento, foi realizada uma pesquisa dentre alguns

trabalhos acadêmicos (Teses e Dissertações) desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Sínteses de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG), entre o período de 2006 e 2019, buscando identificar os materiais cerâmicos (com foco nos óxidos ferrosos) produzidos por reação de combustão que utilizaram a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) como forma de caracterização para a determinação do tamanho de aglomerados ou partículas, buscando identificar também os diferentes equipamentos e os respectivos métodos de preparação de amostras utilizados para a quantificação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo Teórico em *Reviews* e Artigos Periódicos

As primeiras buscas por trabalhos (*reviews* e artigos periódicos) desenvolvidos com a finalidade de determinação de tamanho ou aglomerados de partículas de materiais cerâmicos utilizando a técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) utilizando a plataforma *online Science Direct*, foram realizadas inicialmente utilizando palavras-chave específicas e independentes: “*particle size distribution*” - PSD (distribuição de tamanho de partícula). Foram encontradas 55.210 unidades de trabalhos, em que dentre estes havia 53.169 artigos e 2.041 *reviews*. Em seguida foi utilizado a palavra-chave “DLS”, sigla bastante utilizada para *Dynamic light Scattering* (dispersão de luz dinâmica) e foram encontrados, 24.433 unidades de trabalhos, em que dentre estes havia 23.411 artigos e 1.022 *reviews*. As duas buscas totalizam 79.643 trabalhos que estão representados em porcentagem no gráfico da Figura 3a, sendo descritas por percentual de publicações anuais (Figura 3b e 3c).

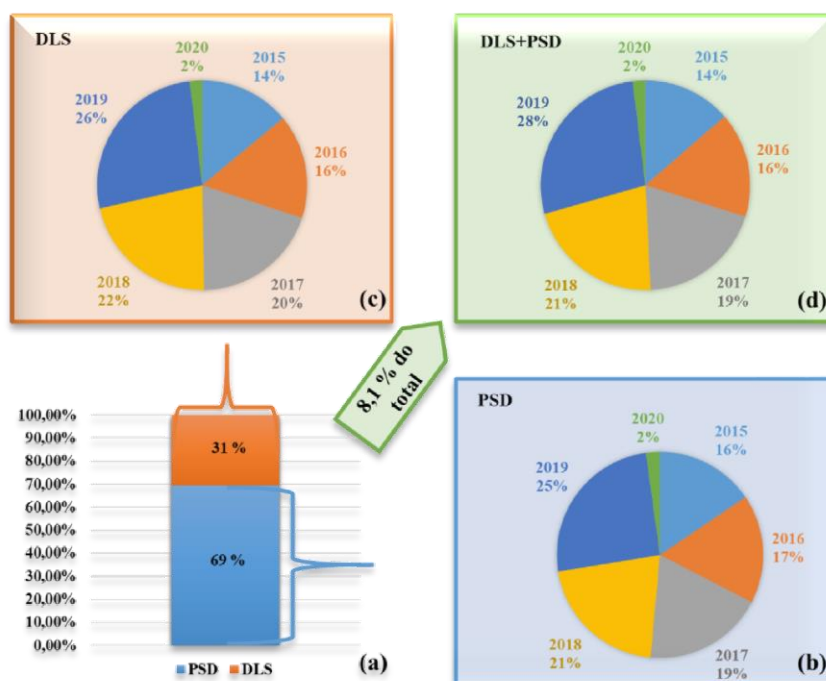


Figura 3. Representação gráfica da pesquisa teórica desenvolvida em que (a) Percentual total de trabalhos encontrados quando utilizado na busca as palavras-chave individualmente: “*Particle Size Distribution*” e “DLS”. Além do percentual anual de trabalhos encontrados na busca por (b) PSD, (c) DLS e (d) utilizando as palavras: “*Particle Size Distribution*” e DLS juntas. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do *Science direct*, 2020.

Este resultado demonstra um indicativo da necessidade de mensurar tamanhos ou aglomerados de partículas, porque sinaliza a magnitude e importância da abordagem em diversas áreas de pesquisas científicas, pois a busca foi realizada sem estabelecer área de aplicação, sendo, portando, utilizada na química, nas engenharias, em ambiental e até mesmo na área de saúde.

No desenvolvimento da busca dos trabalhos foi realizado um refinamento e, adicionando como palavras-chave juntas: “*Particle Size Distribution*” e a sigla DLS (Figura 3d), em que a quantidade de trabalhos encontrados reduziram para 6.409 unidades (8,1 % do total da busca individual), uma redução equivalente a 91,9 %. Esses valores indicam que, embora exista uma vasta necessidade de quantificar o tamanho de partícula dos materiais estudados e também exista diversos métodos de determinação da granulometria, como microscopia, peneiramento, sedimentação, sensoramento óptico e elétrico, dentre outras (Kang et al., 2019), a utilização da técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS) para esta finalidade ainda é bem pequena, indicando ser uma técnica nova e promissora.

Esses dados possibilitaram perceber também que ao longo dos anos houve uma crescente aplicação da técnica na determinação de granulometria de partículas, pois a partir da pesquisa delimitando os anos (Figuras 3b, 3c e 3d), há em todas as quantificações, uma evolução na quantidade de trabalhos que são produzidos, indicando o interesse da técnica DLS aplicada ao conhecimento da distribuição do tamanho de partícula de diferentes materiais e áreas de pesquisa. No entanto, é importante destacar também que o estudo utilizando a palavra-chave “DLS” não reporta apenas a dispersão de luz dinâmica, pois dentre os trabalhos estudados, existem ainda aqueles que não possuíam relação com distribuição granulométrica, pois classificam DLS como Fonte de Luz de Diamante (Sui et al., 2019; Nommeots-Nomm et al., 2019). Além disso, a dispersão de luz dinâmica não é utilizada apenas para a determinação de tamanhos de partículas, mas também para análise de potencial zeta e massa molecular.

No entanto, alguns dos periódicos estudados, tais como os de Zehlike et al. (2019), Mussato et al. (2019), Bumataria et al. (2019) e Balabanov et al. (2019) descrevem a utilização da técnica DLS com a finalidade de determinar o tamanho de partícula de materiais cerâmicos, não sendo praticada para tanto nenhuma modificação de metodologia para o funcionamento da técnica. Ainda são poucos os estudos encontrados reportando modificações ou metodologias do funcionamento da técnica de DSL e/ou otimização do método. Alguns ainda são mais minuciosos quanto a técnica, tais como, Rosa et al. (2019), Simsek et al. (2019), Song et al. (2019), Talimian e Galusek (2019) em que estes autores utilizaram a técnica DLS para realizar a medida de distribuição de tamanho de partículas, e associaram as metodologias de medida de potencial zeta, mudanças de pH de soluções, variação de concentração do dispersante e propriedades reológicas, para melhor avaliar a estabilidade coloidal, dispersão, suspensões ou desaglomeração de partículas através de interações eletrostáticas com o propósito de promover a melhor formação de diferentes materiais cerâmicos, a exemplo de compósitos ou materiais híbridos.

Dentre os trabalhos estudados, os quais foram encontrados a partir da busca utilizando as palavras-chave reportadas na Figura 3d, os autores Li, Inukai e Takahashi (2016) utilizaram o espalhamento dinâmico para avaliar a dispersibilidade e distribuição de tamanho de partículas em uma solução aquosa contendo uma dispersão de 1 % em peso do óxido BaTiO₃ modificado com polímero PVP (polivinilpirrolidona), buscando obter uma melhor controlabilidade do tamanho e dispersão de partículas esféricas monodispersas, sendo que durante a síntese foram investigados os efeitos dos parâmetros reacionais da síntese, tais como, temperatura da reação, tempo de reação e concentração de KOH. E os dados de DLS associados as imagens FE-SEM permitiram o melhor controle do processo e avaliação do

mecanismo de crescimento de partículas e as origens da boa dispersão, indicando que estavam relacionados à concentração de KOH em uma solução com um conteúdo de PVP adequadamente balanceado.

No trabalho de Balabanov et al. (2016) em que estudaram as propriedades de soluções químicas coloidais binárias como precursores para obter cerâmica óptica $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), tem-se que as partículas transparentes foram estudadas pela mobilidade eletroforética de partículas, estabilidade agregada de solos, bem como temperatura de calibração nas propriedades dos pós YAG foram determinados. Os binários foram investigados por turbidimetria, espalhamento por luz por eletroforese (ELS), espalhamento por luz dinâmica (DLS) e ângulo pequeno espalhamento de raios X (SAXS). Foi demonstrado que a estabilidade agregada de binários depende da natureza do precursor. O equipamento para medida de tamanho de partícula determinado por espalhamento dinâmico de luz (DLS) usando um instrumento Photocor Complex, com um *laser* He-Ne (potência do *laser* de 15 mW) foi de 632,8 nm. Foram realizadas investigações nos solos binários das três diferentes composições, satisfazendo os seguintes requisitos: alta pureza química, baixo conteúdo de orgânico, alta concentração de fase dispersa e boa estabilidade agregada sem uso surfactantes. As medidas foram realizadas sob condição idêntica a um ângulo de dispersão de 90°.

No estudo dos autores Dalpasquale et al. (2016) foi descrito a obtenção de pigmentos inorgânicos sintéticos (óxido/aluminatos) preparados pela combinação de nitratos metálicos (alumínio, ferro, cobalto e níquel) com um polissacarídeo, pectina cítrica, utilizando um método de síntese realizada em duas etapas de gelificação e calcinação. Nesse estudo, os tamanhos das partículas de diferentes aluminatos foram obtidos através da DLS a 25 °C, com um equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS90, o qual possui uma faixa de detecção de 0,3 nm e 6,0 nm usando água ultrapura como dispersante. As medidas foram realizadas em triplicata e a dispersão foi preparada diretamente, isto é, diluindo 0,01 g de amostra em 10 mL de água. De acordo com as medições DLS, o tamanho de partícula dos materiais analisados estava de acordo com os tamanhos médios de partículas daqueles usados como pigmentos inorgânicos, que estão tipicamente entre 0,01 e 10 nm.

Um outro fato também observado durante a pesquisa teórica foi o número de “acessos livres” aos trabalhos publicados, por exemplo, dentre os 6.177 trabalhos publicados em 2019 que reportaram o uso da técnica de DLS na plataforma de pesquisa utilizada, apenas 405 trabalhos, ou seja, apenas 6,56 % possuíam classificação de “acesso aberto”, sendo isto um agravante que dificulta o acesso e torna mais longo o caminho para a comunidade acadêmica mundial comparar os estudos mais facilmente.

Considerando que a reação de combustão é um método de síntese de materiais cerâmicos, e, portanto, a evolução do método de obtenção está diretamente relacionada a quantidade de nanomateriais que vem sendo produzidos, uma nova busca foi realizada, agora utilizando apenas a palavra-chave “*combustion reaction*”, com isto, foram encontrados 5.466 trabalhos, em que destes, 273 unidades são *reviews* e 5.193 unidades de artigos (Figura 4). Em seguida, foi realizado um refinamento de palavras para estreitar ainda mais a busca, sendo usado a adição das palavras-chave: “*combustion reaction*” e “DLS”, tentando direcionar para a área de materiais cerâmicos obtidos por reação de combustão, que é o carro chefe de pesquisas do LabSMaC, enfatizando também a utilização da técnica de DLS para quantificar os tamanhos de partículas ou aglomerados dos produtos da reação. Este refinamento indicou uma redução da quantidade de trabalhos encontrados equivalente a 99,87 %, apenas 39 unidades (0,13 % do total da busca individual), em relação a quantidade trabalhos encontrados anteriormente na pesquisa realizada com as palavras “DLS” e “*combustion reaction*” individualmente (*vide* Figura 3).

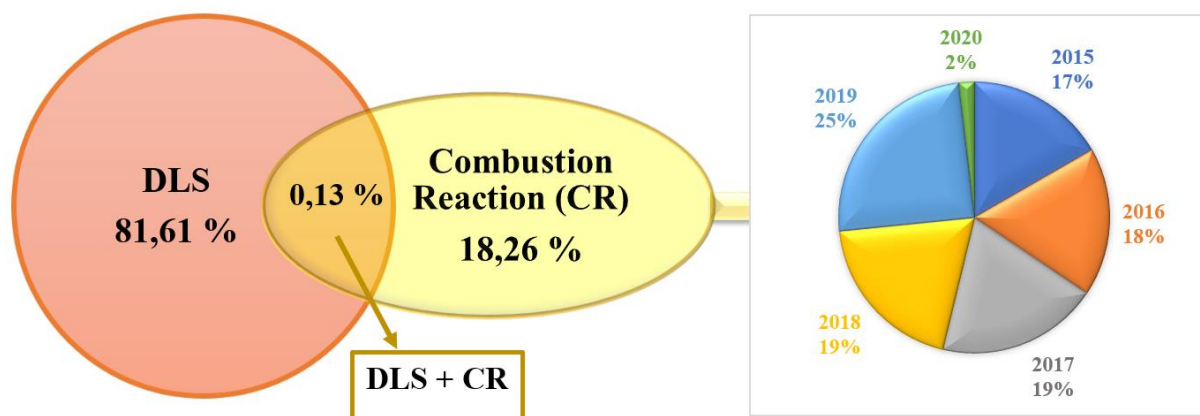


Figura 4. Resultado da pesquisa utilizando as palavras-chave “combustion reaction” com seu respectivo detalhamento anual e a relação com os trabalhos desenvolvidos utilizando a técnica de DLS e o refinamento da pesquisa utilizando as palavras-chave: “combustion reaction” e “DLS” juntas. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do *Science direct*, 2020.

Embora a análise da Figura 4 possibilite deduzir que, mesmo sendo a técnica de dispersão de luz pouco associada a um método de caracterização de materiais obtidos por combustão, ainda é possível observar uma evolução ao longo dos anos para o uso do método de reação de combustão para a síntese de materiais cerâmicos, sendo esse, portanto, ainda um método de síntese promissor e com diversas vantagens, em especial para a indústria, que por sua vez necessita obter materiais cerâmicos em larga escala. Um dado bastante interessante e estimulante, tendo em vista a capacidade técnica e a experiência da equipe que compõe os pesquisadores do LabSMaC no desenvolvimento de projetos voltados para a produção de materiais nanométricos para diferentes áreas de aplicações. Os pesquisadores do LabSMaC possuem uma consolidada competência no desenvolvimento de metodologias e preparação de diversos sistemas cerâmicos e nanocompósitos (materiais híbridos) com aplicação em processamentos industriais, visando à produção de produtos de baixo custo e com melhor desempenho. Essa grande notoriedade, em especial no seguimento de síntese de nanopartículas magnéticas (NPM's), se caracteriza por dominar o processo de síntese destes nanomateriais pelo método da reação por combustão em escala piloto que dispomos, já existente, em atividade e patenteada (Revista de Propriedade Industrial – RPI), intitulada “Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais”, a qual foi depositada em 25/01/2012, recebendo o nº BR 10 2012 002181-3.

Nesse contexto, foi observado também no detalhamento anual dos 0,13 % (6 *reviews* e 33 artigos) dos trabalhos encontrados na busca com as palavras-chave “DLS” e “*combustion reaction*”, como seguidamente reportado na Figura 5a, em que há um indicativo de que o crescimento do uso da técnica de DLS associada a obtenção de materiais cerâmicos por reação de combustão ainda não ocorre em conjunto, pois, embora venham ocorrendo avanços na utilização da técnica de DLS como método de caracterização em diferentes áreas de estudos, visto que, como observado na Figura 3, houve uma pequena redução do uso dessa técnica como método de caracterização de nanomateriais obtidos por reação de combustão nos períodos de 2016, 2018 e 2019.

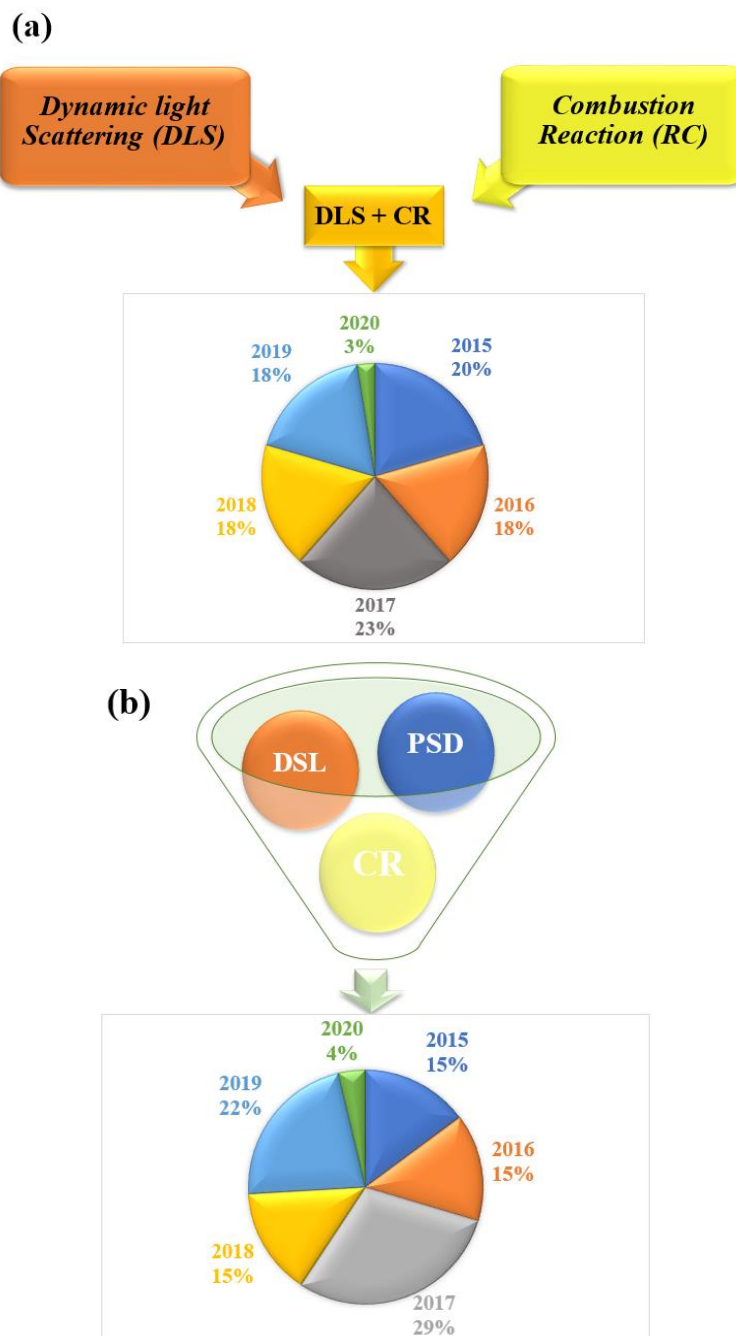


Figura 5. Resultado do refinamento da pesquisa com seu respectivo detalhamento anual utilizando as palavras-chave em conjunto: (a) “combustion reaction” e “DLS”, (b) “combustion reaction”, “DLS” e “particle size distribution” - PSD. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados do Science direct, 2020.

Ainda no âmbito do uso da técnica de DLS associada a obtenção de materiais cerâmicos por reação de combustão, uma última pesquisa de refinamento foi realizada associando também a palavra-chave “particle size distribution” ao conjunto de palavras “combustion reaction” e “DLS” (Figura 5b) com o intuito de confirmar as observações realizadas na pesquisa anterior. Para essa busca, embora tenha havido uma redução de 30,77 % na quantidade de trabalhos encontrados (3 reviews e 27 artigos) em relação ao refinamento anterior (Figura 5a), também foi observado um comportamento irregular menos acentuada no que se refere ao detalhamento anual do uso da técnica de DLS para determinação de

distribuição granulométrica de nanopartículas cerâmicas obtidas por reação de combustão. No entanto, esses comportamentos, sugere que parte do uso da técnica de DLS pode estar sendo utilizada não apenas para determinar tamanho ou aglomerados de partículas obtidas por reação de combustão, mais também para a determinação da carga superficial dessas partículas.

Assim, o presente estudo vem confirmar a avaliação realizada e descrita por Bhattacharjee (2016) que afirma em seu trabalho que as medições de tamanhos de nanopartículas (NPs) e potencial zeta (ZP) por DLS (espalhamento dinâmico de luz), vem ganhando popularidade como ferramentas simples, fáceis e reproduzíveis, mas infelizmente, em termos práticos, ainda existem muitos desafios em relação a essas duas medidas, incluindo o entendimento inadequado dos princípios operacionais e como lidar com as questões críticas, tais como preparação de amostras e interpretação dos dados.

Alguns dos trabalhos encontrados a partir da busca utilizando as palavras-chave reportadas na Figura 5b, foram estudados com mais detalhes, buscando entender quais o tipo de partículas vem sendo produzidas por reação de combustão e caracterizada pela técnica de DLS com a finalidade de determinar tamanhos ou aglomerados de partículas, se é descrito o método de preparação de amostras, o tipo equipamento utilizado.

Dentre os trabalhos estudados, Guironnet et al. (2019) sintetizaram a perovskita $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{O}_{3-d}$ por reação de autocombustão de citratos, seguida por calcinação, e utilizaram como revestimento poroso em uma membrana densa. O tamanho médio dos grãos do pó produzido foi caracterizado a fim de obter a distribuição desejada do tamanho de grão monomodal, utilizando a técnica de DLS a partir do granulômetro a *laser* (Horiba LA950), no entanto, também não é reportado no estudo o método de preparação da amostra.

Nanomateriais de sílica derivada de precursores de silício (IV) hipercoordenado, foram sintetizados pelo método de combustão sol-gel por Janardan et al. (2016) para avaliação da atividade antibacteriana e a distribuição do tamanho de partícula foi analisada por DLS utilizando um instrumento HORIBA SZ-100. O ângulo de espalhamento foi mantido a 173 °C com temperatura de suporte de 25,2 °C, viscosidade média de dispersão monodispersa de 1.000 mPa.s, e contagem de 1247 kcps. Foram preparadas suspensões claras e uniformes usando um sonicator, sendo que os estudos mostraram claramente que o nível de distribuição de tamanho foi de 20–100 nm. A formação de partículas de sílica de tamanho nano também é confirmada pela análise de microscopia, onde as partículas formadas são encontradas em regime de nano.

A síntese de pós de $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ por combustão, a caracterização e estudos de toxicidade foram reportados por Koppala e Swamiappan (2015) os quais analisaram as características morfológicas do pó e a distribuição do tamanho das partículas utilizando as técnicas SEM e DLS. E para obter a curva DLS, foi utilizado um instrumento analisador de nanopartículas Horiba SZ-100, em que descreve a utilização de etileno glicol como meio dispersante.

Balabanov et al. (2019) utilizando uma reação análoga a reação de combustão, classificada como síntese auto propagável a alta temperatura (SHS), para obter uma solução sólida de óxido de hólmio e lantânio $(\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ e buscando investigar em detalhes as suas propriedades e determinar as característica nano com a finalidade de utilização dos pós obtidos para produzir cerâmica altamente transparente para magneto-ópticos, foi utilizado método de espalhamento dinâmico de luz (DLS) com um equipamento NanoBrook 90 Plus Zeta, para medir a distribuição do tamanho de partícula. Nesse estudo os autores descreveram a preparação de suspensões utilizadas na análise de DLS, em que 0,1 g dos nanopós foram dispersos em 20 ml de álcool isopropílico com a adição do surfactante Triton-X 100 (classe laboratorial, Sigma-Aldrich, EUA) para estabilizar as partículas. Além disso, as distribuições

de tamanho das partículas são relacionadas com as imagens de microscopia eletrônica de varredura e destaca que o método DLS mede o maior tamanho de dimensão devido a uma rotação caótica das partículas na suspensão resultante do movimento browniano, e representam a proporção real das partículas primárias e secundárias no pó com muito mais precisão em comparação com a concebida a partir de imagens SEM.

Um outro estudo que também cita o método de síntese autopropagável a alta temperatura (SHS) foi reportado por İpekçi et al. (2017) para a produção de TiB_2 e investigação do comportamento de sinterização pela SHS e lixiviação de HCl em diferentes temperaturas. No estudo foi utilizada a técnica de DLS para medir o tamanho das partículas dos pós. Outros estudos como os de Baharuddin et al. (2017) e Ghasemifard, Ghamari e Iziy (2016), os quais produziram $\text{SrFe}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{3-\delta}$, TiO_2 e $\text{TiO}_2-(\text{Ti}_{0,98}\text{Si}_{0,2})\text{O}_2$ respectivamente, por reação de autocombustão, estes autores também utilizaram imagens de microscopia e o equipamento da Malvern para realizar medidas de tamanho de partículas por DLS, porém, não reportaram o método de preparação de amostra para a realização da análise.

Para concluir a pesquisa realizada mediante palavras-chave no âmbito do uso da técnica de DLS, associada a obtenção de materiais cerâmicos por reação de combustão, uma última pesquisa foi praticada associando a palavra-chave “*ferrite*” ao conjunto de palavras-chave “*combustion reaction*” e “*DLS*” (Figura 5b) em substituição de “*particle size distribution*”, com o intuito de refinar ainda mais o direcionando das buscas para o campo de pesquisa em que a equipe do LabSMaC possui maior destaque de produção, que são as ferritas obtidas por reação de combustão. Para essa busca, embora sejam encontrados uma vasta produção de trabalhos que reportam diferentes composições de ferritas, apenas dois artigos, até o momento, foram encontrados reportando a técnica de DLS para determinação de distribuição granulométrica de nanopartículas de ferritas obtidas por reação de combustão, como resumidos seguidamente.

Prasad, Ramesh e Srinivas (2018) sintetizaram a ferrita de níquel nanocristalina (NiFe_2O_4) pelos métodos sol-gel e combustão com diferentes agentes quelantes (ou combustíveis), como PVA, ácido cítrico e ureia, e sem qualquer tratamento térmico posterior. A distribuição média do tamanho de partícula foi obtida pelo método DLS, em que a amostra foi misturada com um dispersante de índice de refração adequado e analisada utilizando um equipamento Malvern Zetasizer (faixa de medida entre 0,03 nm - 10 μm). Os autores reportaram nesse estudo que a técnica de DLS é também conhecida como espectroscopia de correlação de fótons, e é um dos métodos mais aceitos para determinar o tamanho das nanopartículas. O DLS fornece um raio hidrodinâmico de uma esfera que consiste na partícula com o dispersante, o qual possui o mesmo coeficiente de difusão dentro do mesmo ambiente viscoso das partículas. Além disso, a intensidade da luz difusa é diretamente proporcional à sexta potência do raio das partículas; como tal, essa técnica é extremamente sensível à presença de pequenos agregados. Assim, o raio hidrodinâmico médio determinado pelo DLS também deve ser ponderado pelo volume quadrado e é referido como a média Z (Lim et al., 2013). Então, tem-se que, as medições DLS de todas as amostras de ferritas obtidas revelaram que os diâmetros médios das partículas estavam na faixa de 10 a 25 nm e possuíam características de distribuição bimodal de partículas devido a uma possível aglomeração de partículas, e que foi bem abaixo de 100 nm. Os autores fazem ainda uma observação referenciada, afirmando que a razão por trás das características observadas, é que a técnica de DLS fornece apenas um raio hidrodinâmico, o qual é sempre maior que o tamanho real da partícula ou a partícula pode ser composta por vários cristalitos, pois o material sintetizado é policristalino. Além disso, a fraca natureza ferromagnética do níquel (Ni) também é considerada uma possível razão para a aglomeração, uma vez que a distribuição uniforme de partículas é difícil de alcançar.

Capítulo 11 - Importância da técnica de dispersão de luz dinâmica para a determinação de tamanho de partícula de materiais cerâmicos

Kohsari e Norouzbeigi (2018) prepararam pós de ferrita de nano-magnésio (MgFe_2O_4) utilizando um método de síntese de combustão modificado, denominado combustão impregnada da camada ativa (IALC). O objetivo do trabalho foi investigar o efeito de cinco parâmetros importantes [tipo de combustível principal, tipo de combustível adicionado, razão combustível/oxidante (F/O), tipo de modelo e proporção de combustível adicionado por combustível principal (AF/MF)] sobre o tamanho de cristalito dos pós resultantes. Foi obtido utilizando o desenho experimental de Taguchi. De acordo com a análise estatística, foram introduzidas as condições ideais para produzir nanocristais menores e a porcentagem de contribuição relacionada a cada fator. A distribuição do tamanho de partícula da amostra otimizada foi obtida por análise de DLS utilizando um equipamento ZEN3600, após um tratamento ultrassônico realizado em solução, incluindo água (75% v) e etanol (25% v). O tamanho das partículas obtido foi na faixa de 35 a 45 nm e o tamanho médio das partículas foi de cerca de 37,8 nm, com uma distribuição estreita do tamanho de partícula que é relevante para a homogeneidade e uniformidade da amostra, estando de acordo com as análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

4.2 Estudo Teórico em Trabalhos Acadêmicos (Teses e Dissertações)

Na pesquisa realizada em Dissertações e Teses desenvolvidas pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Sínteses de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG) sobre o uso da determinação de tamanhos ou aglomerados de partículas em nanomateriais sintetizados por reação de combustão, pela técnica de dispersão de luz dinâmica (DLS), foram encontrados entre o período de 2006 a 2019 (quando surgiram estes primeiros trabalhos acadêmicos de mestrados e doutorados) 25 trabalhos que atenderam os pré-requisitos desta pesquisa, os quais estão ilustrados na Figura 6, sendo possível perceber que do total de trabalhos, cerca de 61% são Dissertações e 39 % equivalem a Teses.

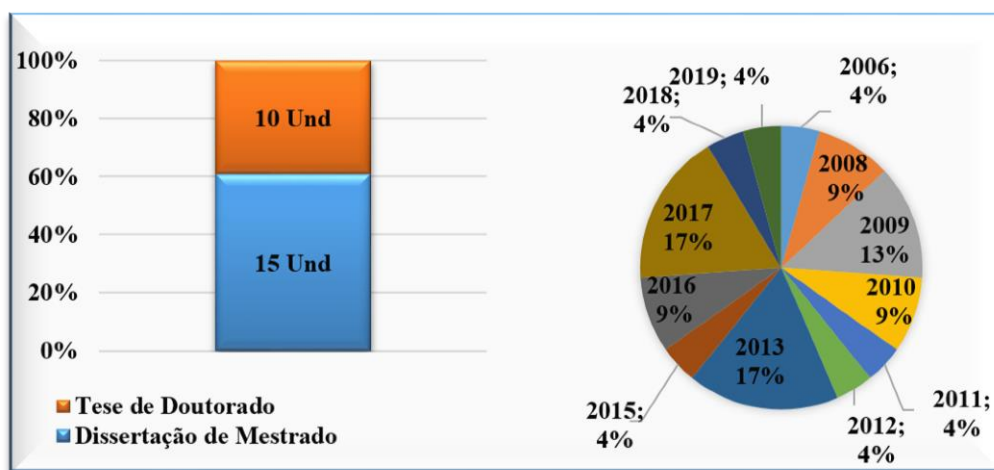


Figura 6. Número de Teses e Dissertações produzidas no LabSMaC entre os anos de 2006 e 2019 sobre a Síntese por Reação de Combustão e caracterização pela Técnica DLS. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados de parte do acervo de Dissertações e Teses do LabSMaC, 2021.

Vale destacar o primeiro trabalho desenvolvido no LabSMaC utilizando a técnica de Dispersão de Luz Dinâmica (DLS), que foi um trabalho de mestrado desenvolvido por Silva (2006). Nesta Dissertação foi avaliado o efeito da dopagem de terras raras (Yb^{3+} e Er^{3+}) na estrutura e na morfologia do aluminato de zinco (ZnAl_2O_4) preparados por Reação de

Combustão, sendo que as medidas de tamanhos medianos e distribuição dos aglomerados dos materiais cerâmicos sintetizados foram obtidos utilizando um analisador de partícula “Cilas modelo 1064 Líquido” que possui limite de medida de granulometria na faixa de 0,04 μm – 500 μm . O autor embora não descreva o método de preparação da amostra, reporta a obtenção de uma distribuição granulométrica relativamente estreita, com todos os aglomerados variando em torno 15 μm .

As ferritas Mn-Zn obtidas por Paiva (2008) e Santos (2011) foram caracterizadas utilizando um analisador de partícula “HORIBA modelo Capa/700” que possui um limite de medida granulométrica mais estreito (faixa de 0,01 μm – 300 μm) que possibilita obter medidas de partículas dentro da faixa micrométrica, como no modelo Cilas usado por Silva (2006). O método de preparação simples das amostras de ferritas Mn-Zn (Paiva, 2008; Santos, 2011) foi reportado, onde houve apenas um peneiramento prévio das partículas em malha de 325 μm , seguido da dispersão em água deionizada e a utilização de PVAL (álcool polivinílico) e o uso de um ultrassom para promover a melhor dispersão das partículas a serem analisadas. Em ambos os estudos as diferentes estequiometrias das partículas de ferritas Mn-Zn obtidas possuíam uma distribuição granulométrica mediana, variando em torno de 3 μm (Paiva, 2008) e 12 μm (Santos, 2011).

Diferentes marcas de equipamentos foram utilizadas (Figura 7) para a obtenção da distribuição granulométrica dos materiais cerâmicos sintetizados nos trabalhos acadêmicos do LabSMaC, reportados anteriormente (Figura 6). Pode-se notar a partir da Figura 7 que, cerca de 65 % (15 und) utilizaram um equipamento de análise da marca HORIBA; 5 und - 33 %, modelo CAPA/700; e 10 und - 67 %, modelo SZ100; 7 und - 27 % utilizaram equipamento de análise da marca CILAS, modelo 1064; e 4 und - 18 % utilizaram equipamento de análise da marca MALVERN, modelo *Mastersizer 2000*.

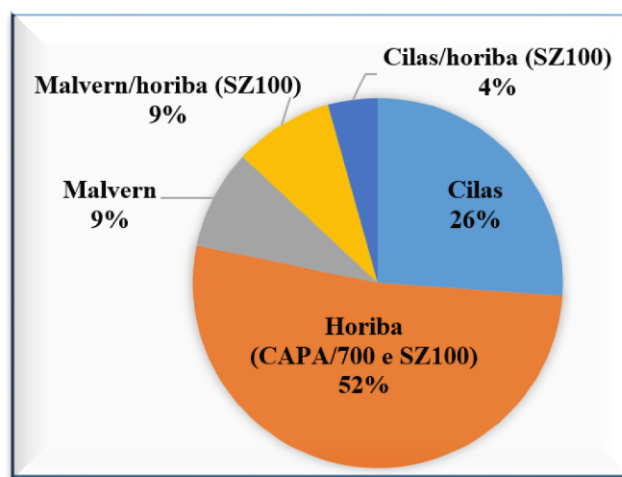


Figura 7. Equipamentos utilizados em trabalhos acadêmicos (Teses e Dissertações) produzidos no LabSMaC entre os anos de 2006 e 2019 sobre a síntese por reação de combustão e a utilização da técnica DLS como caracterização. **Fonte:** Elaboração dos autores com dados de parte do acervo de Dissertações e Teses do LabSMaC, 2021.

O analisador granulométrico da HORIBA (modelo SZ100) possui limite de medida de granulometria nanométrico (faixa de 0,3 nm – 8 μm), enquanto o analisador da MALVERN (modelo *Mastersizer 2000*) possui limite de granulometria na faixa de 0,02 μm – 2000 μm . Esses dados permitiram confirmar a eficiência dos métodos de síntese por reação de

combustão na síntese de materiais cerâmicos com características nanométricas (limite entre 1 e 100 nm) e micrométricas (> 100 nm).

É importante destacar o diferencial do método de preparação das amostras para análise nos dois equipamentos, pois em ambas as situações as amostras foram previamente peneiradas, porém, para o HORIBA - SZ100 a malha utilizada foi de 635 (abertura 20 μm), enquanto que para o MALVERN - 2000 a malha foi de 325 (abertura 45 μm). Os pós foram então dispersados em água deionizada, ultrassonificados e por fim analisados. Para as análises realizadas em HORIBA - SZ100 também foram utilizadas gotas de uma solução defloculantes a base de Ludox TM-50 coloidal e NaCl (Feitosa, 2017).

Dentre os trabalhos já analisados e reportados na Figura 6, também buscou-se identificar o uso da técnica DLS para determinação de distribuição granulométrica de materiais a base de ferritas, na qual foram identificados que 44 % (9 und) do total dos trabalhos acadêmicos reportam a síntese de sistemas compostos por óxidos de ferro obtidos por reação de combustão, dentre os quais destacam-se, as diferentes morfologias e composições de ferritas Mn-Zn reportadas por Paiva (2008), Santos (2011) e Diniz (2017); as ferritas de Ni e ferritas Ni-Zn reportadas por Barros (2008), Bezerra (2009), Vieira (2009), Mapossa (2016) e Silva (2018); e os óxidos ferrosos dopados com alumínio reportado por Feitosa (2017).

O HORIBA (modelo Capa/700) foi reportado pela primeira vez em pesquisas que retratassem a reação de combustão na Dissertação desenvolvida por Paiva (2008). E como já reportado anteriormente, este trabalho buscou sintetizar pós de ferrita Mn-Zn pelo método de síntese por combustão utilizando glicina como combustível. E a partir disso, foi investigada a influência da substituição do íon Mn^{2+} pelo íon Fe^{2+} sobre os parâmetros estruturais dos pós, utilizando método de sedimentação de partículas em uma fase líquida, associado com um processo de medida óptica através de dispersão de luz. De acordo com a caracterização realizada neste trabalho, foi reportado que ao aumentar a concentração do íon Fe^{2+} os diâmetros medianos dos aglomerados sofreram uma leve diminuição (3,91 μm ; 3,00 μm e 2,97 μm).

Dos artigos publicados a partir dos trabalhos acadêmicos reportados na Figura 6, apenas 33 % reportaram o uso da técnica de DLS para a determinação de granulometria das partículas sintetizadas, no entanto, destacamos aqui apenas o estudo de Silva, Farias e Costa (2019) desenvolvido a partir dos dados do trabalho de Dissertação de Silva (2018) em que reporta a obtenção do sistema $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ e sua caracterização por DLS (HORIBA - SZ100) com o intuito de verificar diferenças na distribuição e no tamanho médio dos aglomerados dos pós obtido por reação de combustão antes (amostra S1) e após um tratamento térmico (amostras S1_Cal30, S1_Cal20 e S1_Cal2). Os resultados observados no estudo indicaram que a combustão contribui para a síntese de materiais nanométricos, e a calcinação provocou a formação da ferrita Ni-Zn monofásica e um estreitamento na faixa de distribuição dos aglomerados (20 – 120 nm) e do diâmetro médio de partículas (aproximadamente 44 nm) em relação a amostra sem tratamento térmico que apresentou tamanho de aglomerados de partículas com distribuição larga, compreendidas entre 30 e 180 nm e diâmetro médio de 66,6 nm.

5. CONCLUSÕES

Por meio do levantamento teórico realizado foi possível perceber que existe uma vasta necessidade de quantificar o tamanho de partícula de diversos materiais estudados nas diferentes linhas de pesquisas e, embora também exista diversas técnicas e métodos de

determinação, a utilização da técnica de DLS para esta finalidade ainda é reduzida, indicando ser uma técnica nova e promissora. E mesmo com a evolução do uso dessa técnica ao longo dos anos, apresentando também diversas vantagens para a indústria, em especial para aquelas que necessitam obter materiais a base de ferro em larga escala, ainda é uma técnica pouco utilizada como método de caracterização desses materiais cerâmicos obtidos por reação de combustão. No entanto, ainda foi possível concluir que há uma evolução ao longo dos anos na quantidade de trabalhos desenvolvidos que utilizam a técnica DLS aplicada para a determinação de tamanho de partícula de diferentes materiais, dentre os quais os materiais cerâmicos, evidenciando assim uma maior acessibilidade à técnica. No entanto a otimização ou estudos mais detalhados sobre o funcionamento da técnica ainda é um desafio, sendo, portanto, necessário o desenvolvimento de pesquisas com foco no aprimoramento da técnica, de modo a auxiliar na promoção de um melhor desempenho e confiabilidade dos resultados.

REFERÊNCIAS

- Ali, M. S.; Ariff, A. H. M.; Jaafar, C. N. A.; Tahir, S. M.; Mazlan, N.; Maori, K. A.; Naser H. Factors Affecting the Porosity and Mechanical Properties of Porous Ceramic Composite Materials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, p. 1-54, 2017.
- Baharuddin, N. A.; Muchtar, A.; Somalu, M. R.; Seyednezhad, M. Influence of mixing time on the purity and physical properties of $\text{SrFe}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ powders produced by solution combustion. *Powder Technology*, v. 313, p. 382-388, 2017.
- Balabanov, S. S.; Filofeev, S. V.; Ivanov, M. G.; Kalinina, E. G.; Kuznetsov, D. K.; Permin, D. A.; Rostokina, E. Y. Self-propagating high temperature synthesis of $(\text{Ho}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ nanopowders for magneto-optical ceramics. *Heliyon*, v. 5, p. e01519, 2019.
- Balabanov, S. S.; Gavrishchuk, E. M.; Rostokina, E. Y.; Plekhovich, A. D.; Kuryakov, V. N.; Amarantov, S. V.; Nadiya, M.; Khamaletdinova, R.; Yavetskiy, P. Colloid chemical properties of binary sols as precursors for YAG optical ceramics. *Ceramics International*, v. 42, p. 17571-17580, 2016.
- Barros, T. S. Influência do combustível na síntese por reação de combustão de ferritas Ni-Zn. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2008.
- Bezerra, D. C. Síntese de Ferrita NiFe_2O_4 e sua Incorporação em Compósitos de Poliamida 6. Parte 1: Caracterização Estrutural por DRX e MEV dos Pós e dos Compósitos. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.
- Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release*, v. 235, p. 337-351, 2016.
- Bumataria, R. K.; Chavda, N. K.; Panchal, H. Current research aspects in mono and hybrid nanofluid based heat pipe technologies. *Heliyon*, v. 5, n. 5, p. e01627, 2019.
- Caputo, F.; Clogston, J.; Calzolari, L.; Rösslein, M.; Prina-Mello, A. Measuring particle size distribution of nanoparticle enabled medicinal products, the joint view of EUNCL and NCI-NCL. A step-by-step approach combining orthogonal measurements with increasing complexity. *Journal of Controlled Release*, v. 299, p. 31-43, 2019.

Castro, A. L.; Liborio, J. B. L.; Pandolfelli, V. C. A influência do tipo de cimento no desempenho de concretos avançados formulados a partir do método de dosagem computacional. *Cerâmica*. v. 57, p. 10-21, 2011.

Dalpasquale, M.; Mariani, F. Q.; Müller, M.; Anaissi, F. J-O. Citrus pectin as a template for synthesis of colorful aluminates. *Dyes and Pigments*, v. 125, p. 124e131, 2016.

Diniz, V. C. S. Síntese por reação de combustão em escala piloto de nanoferritas $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ para uso como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Tese (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2017.

Dressler, A.; Preuss, N. L.; Coser, E.; Ferreira, C. A. Desempenho de tintas base água formuladas com dióxido de titânio com diferentes morfologias na reflexão da radiação na região do infravermelho, 22º *CBECiMat* - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Natal - RN, Brasil, novembro de 2016.

Feitosa, A. C. Síntese por reação de combustão de catalisadores a base de óxidos ferrosos dopados com alumínio para a produção de biodiesel. Tese (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2017.

Fields, D. Life Science Applications of Dynamic Light Scattering (DLS), *News-Medical: Life Sciences*. 23 de agosto de 2018. Disponível em:< [https://www.news-medical.net/life-sciences/Life-Science-Applications-of-Dynamic-Light-Scattering-\(DLS\).aspx](https://www.news-medical.net/life-sciences/Life-Science-Applications-of-Dynamic-Light-Scattering-(DLS).aspx)>. Acesso em: 16 de maio de 2019.

Gendal, L. Light Scattering a brief introduction. *University of Copenhagen*, 2019.

Ghasemifard, M.; Ghamari, M.; Iziy, M. Effect of different fuels on surface morphology and microstructure of $TiO_2-(Ti_{0.98}Si_{0.2})O_2$ composite nanoparticles. *Ceramics International*, v. 42, p. 10099-10104, 2016.

Ghasemifard, M.; Ghamari, M.; Iziy, M. Frequency dependence and fuel effect on optical properties of nano TiO_2 -based structures. *Modern Physics Letters B*, v. 30, n. 18, p. 1650247, 2016.

Gomes, C. M.; Reis, J. P.; Luiz, J. F.; Oliveira, A. P. N.; Hotza, D. Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas. *Cerâmica*, v. 51, p. 336-342, 2005.

Guironnet, L.; Geffroy, P.-M.; Jouay, F.; Pagnoux, C.; Richet, C.; Chartier, T. $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-d}$ electrophoretic coating for oxygen transport Membranes. *Chemical Engineering Science: X*, v. 1, p. 100008, 2019.

ISO 22412. Particle size analysis — Dynamic light scattering (DLS). Second Edition. Switzerland: International Organization for Standardization (ISO). 25, 2017.

Janardan, S.; Suman, P.; Ragul, G.; Anjaneyulu, U.; Shivendu, R.; Dasgupta, N.; Ramalingam, C.; Swamiappan, S.; VijayAkrishna, S.; Sivaramakrishna, A. Assessment on the antibacterial activity of nanosized silica derived from hypercoordinated silicon (IV) precursors. *RSC Adv.* p. 66394-66406, 2016.

- Kang, X.; Xia, Z.; Chen, R.; Liu, P.; Yang, W. Effects of inorganic cations and organic polymers on the physicochemical properties and microfabrics of kaolinite suspensions. *Applied Clay Science*, v. 176, p. 38-48, 2019.
- Kohsari, K. H.; Norouzbeigi, R. Impregnated active layer combustion synthesis of nano MgFe_2O_4 using green template. *Ceramics International*, v. 44, p. 19227-19235, 2018.
- Li, J.; Inukai, K.; Takahashi, Y.; Shin, W. Synthesis and size control of monodispersed BaTiO_3 -PVP nanoparticles. *Journal of Asian Ceramic Societies*, v. 4, p. 394-402, 2016.
- Lim, J. K.; Yeap, S. P.; Che, H. X.; Low, S. H. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering. *Nanoscale Res. Lett.* v. 8, p. 381, 2013.
- Kenfoud, H.; Nasrallah, N.; Baaloudj, O.; Derridj, F.; M. Trari. Enhanced photocatalytic reduction of Cr(VI) by the novel hetero-system $\text{BaFe}_2\text{O}_4/\text{SnO}_2$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 160, , 110315, 2022.
- Maguire, C. M.; Rösslein, M.; Wick, P.R.; Prina-Mello, A. Characterisation of particles in solution – a perspective on light scattering and comparative. *Technologies. Science and Technology of Advanced Materials*, v. 19, p. 732-745, 2018.
- Mapossa, A. B. Catalisadores heterogêneos á base de $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ na reação de esterificação para produção de biodiesel. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2016.
- Marín, R. R. R.; Babick, F.; Lindner, G. G.; Wiemann, M.; Stintz, M. Effects of Sample Preparation on Particle Size Distributions of Different Types of Silica in Suspensions. *Nanomaterials*, v. 8, p. 454, 2018.
- Mussatto, A.; Groarke, R.; A-Hameed, A.; Ahad, I. U. I.; Vijayaraghavan, R. K.; O'Neill, A.; Brabazon, D. Evaluation via powder metallurgy of nano-reinforced iron powders developed for selective laser melting applications. *Materials & Design*, v. 182, p. 108046, 2019.
- Nommeots-Nomm, A.; Ligorio, C.; Bodey, A.J; Cai, B.; Jones, J.R.; Lee, P. D.; Poologasundarampillai, G. Four-dimensional imaging and quantification of viscous flow sintering within a 3D printed bioactive glass scaffold using synchrotron X-ray tomography. *Materials Today Advances*, v. 2, p. 100011, 2019.
- Nomura, D. A.; Enoki, T. A.; Goldman, C.; Lamy, M. T. Espalhamento Dinâmico de Luz. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2013.
- Paiva, A. C. L. A. Síntese e caracterização de pós de ferrita Mn-Zn: efeito da substituição do Mn^{2+} pelo Fe^{2+} e da quantidade de H_2O . Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2008.
- Prasada, V. B. B. V. S.; Ramesh, K.V.; Srinivas, A. Structural and magnetic properties of nanocrystalline nickel ferrite (NiFe_2O_4) synthesized in sol-gel and combustion routes. *Solid State Sciences*, v. 86, p. 86-97, 2018.
- Rosa, M.; Gooden, P. N.; Butterworth, S.; Zielke, P.; Kiebach, R.; Xu, Y.; Esposito, V. Zirconia nano-colloids transfer from continuous hydrothermal synthesis to inkjet printing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, p. 2-8, 2019.

Rosa, M.; Zielke, P. Kiebach, R.; Basseto, V. C.; Lesch, A.; Esposito, V. Printing of NiO-YSZ nanocomposites: From continuous synthesis to inkjet deposition. *Journal of the European Ceramic Societ*, v. 39, p. 1279-1286, 2019.

Santos, R. L. P. Difração de Raios X e Refinamento por Rietveld de Ferritas $Mn_{0,65}Zn_{0,35}Fe_2O_4$ sintetizada por reação de combustão. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2011.

Silva, A. L. Catalisador $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e seu desempenho na produção de biodiesel utilizando óleo de fritura. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2018.

Silva, A. L.; Farias, A. F. F.; Costa, A. C. F. M. Avaliação do tratamento térmico no catalisador magnético $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ e sua atividade catalítica na produção de biodiesel por transesterificação e esterificação simultânea do óleo de fritura. *Cerâmica*, v. 65, n. 373, p. 13-27, 2019.

Silva, J. F. Síntese de $ZnAl_2O_4:Yb:Er$ por reação de combustão. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2006.

Simsek, S.; Alas, M. O.; Genc, R. Evaluation of the physical properties of fluorescent carbon nanodots synthesized using Nerium oleander extracts by microwave-assisted synthesis methods. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 3, p. 2721-2731, 2019.

Song, Y., He, G., Wang, Y., Chen, Y. Tribological behavior of boron nitride nanoplatelet reinforced Ni_3Al intermetallic matrix composite fabricated by selective laser melting. *Materials & Design*, 107579, 2019.

Sui, T.; Salvati, E.; Zhang, H.; Nyaza, K.; Senatov, F. S.; Salimon, A. I.; Korsunsky, A. M. Probing the complex thermo-mechanical properties of a 3D-printed polylactide-hydroxyapatite composite using in situ synchrotron X-ray scattering. *Journal of Advanced Research*, v. 16, p. 113-122, 2019.

Talimian, A.; Galusek, D. Aqueous slip casting of translucent magnesium aluminate spinel: Effects of dispersant concentration and solid loading. *Ceramics International*, v. 45, p. 10646-10653, 2019.

Vieira, D. A. Síntese por energia de microondas de ferritas Ni-Zn. Dissertação (Engenharia de Materiais) UFCG – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, 2009.

Zehlike, L.; Peters, A.; Ellerbrock, R. H.; Degenkolb, L.; Klitzke, S. Aggregation of TiO_2 and Ag nanoparticles in soil solution – Effects of primary nanoparticle size and dissolved organic matter characteristics. *Science of The Total Environment*, v. 688, p. 288-298, 2019.

Autores



Adriano Lima da Silva

Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2016). Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2018). Especialista em Engenharia da Qualidade (FUNIP, 2019). Atualmente cursando Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG / bolsista CAPES) e Licenciatura em Química (UEPB).



Alex Cavalcanti Feitosa

Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG) e Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG). Graduação em Química Industrial (UEPB). Servidor Público Federal lotado no Instituto Federal da Paraíba (IFPB). Tem vasta experiência na área laboratorial Química, com ênfase em Biocombustíveis e Reaproveitamento de Resíduos Orgânicos. Experiências na produção e caracterização de Materiais Nanoparticulados. Experiência na análise físico-química e microbiológica de águas e efluentes.



Ana Beatriz de Souza Barros

Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2018) e ensino-médio-segundo-grau (EVL, 2010). Atualmente é aluna de Mestrado da Universidade Federal da Paraíba (UFPB). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, atuando principalmente nos seguintes temas: embalagens flexíveis, polietileno, aditivos.



Ana Carla Campos do Nascimento

Curso técnico integrado ao ensino médio em Petróleo e Gás (IFPB, 2016). Graduanda em Engenharia de Materiais (UFCG), Iniciação Científica bolsista PIBIC (UFCG, 2017-2020) e Membro do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC, UFCG). Atualmente é estagiária do Grupo Duraplast, atuando no setor de Inspeção e Gestão de Qualidade do processo produtivo e prestando suporte no desenvolvimento de Projetos de Produtos Termoplásticos.



Ana Cristinha Figueiredo de Melo Costa

Mestrado em Engenharia Química (UFPB, 1991) e Doutorado em Ciência dos Materiais (UFSCar, 2002). Professora Titular do curso de Engenharia de Materiais (UFCG) desde 1994. Coordenadora do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG). Membro permanente do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (conceito CAPES 5) e atua na formação de recursos humanos participando dos programas PIBIC/CNPq, PIBIT/CNPq e PIVIC/UFCG.



Ana Flávia Félix Farias

Licenciatura Plena em Química (UEPB, 2007). Mestrado e Doutorado em Química (UFPB, 2011 e 2016). Experiência na área de Química, com ênfase em Biocombustíveis, atua na Produção de biodiesel com diferentes oleaginosas, Caracterização e controle de qualidade de biocombustíveis, Catálise heterogênea para a produção de Biodiesel, Síntese de materiais híbridos inorgânicos a base de bentonitas e óxidos metálicos, com experiência em métodos de sínteses por reações hidrosolvotermal assistido por micro-ondas e Pechini. Atualmente é pesquisadora PNPD do LabSMaC/UAEMA/CCT/UFCG, trabalhando no desenvolvimento de catalisadores magnéticos obtidos por combustão.



Antônio Carlos da Cunha Migliano

Bacharel em Física (USP, 1982). Mestrado em Física do Estado Sólido (IFUSP, 1989) e Doutorado em Engenharia Elétrica (EPUSP, 1996). Pós-Doutorado em Filmes Finos e Nanotecnologia (IFUSP, 2015). Pesquisador do Instituto de Estudos Avançados (IEAv) do Comando da Aeronáutica - Ministério da Defesa. Chefe da Divisão de Física Aplicada (IEAv/EFA). Docente Permanente do Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologias Espaciais (PG-CTE) do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA/IEAv/IAE). Professor Titular (UBC). Coordenador do Laboratório Multiusuário de Sistemas Eletromagnéticos do IEAv.



Deisy Teles de Araújo

Graduação em Engenharia Química (UFCG, 2019). Foi aluna PIBIC (UFCG, 2018-2019). Tem experiência na área de Engenharia Química.

Elvia Leal



Graduação em Engenharia de Materiais com Ênfase no Setor de Petróleo e Gás (UFCG/ANP, 2006). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2009 e 2013). Pós-Doutorado pelo PNPd/CAPES/UFCG (2013-2016) na área de Materiais Magnéticos Híbridos e de Biomateriais. Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pela Faculdade AngloAmericano (2016). Atualmente atua como pesquisadora pelo programa PNPd/CAPES/UFCG/LabSMaC, na área de Síntese e Caracterização de NPMs e Desenvolvimento de Materiais Compósitos destinados ao uso como Materiais Absorvedores de Radar (RAM).

Francisco Nilson da Silva



Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2010), com estágio industrial no controle de produção de cerâmica branca e porcelanato (Pamesa do Brasil S/A, 2010-2011). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2013 e 2017), com experiência em síntese e caracterização de materiais, catálise e operação de equipamentos laboratoriais. Especialização em Engenharia e Segurança do Trabalho pela Faculdade AngloAmericano (2016). Foi coordenador e professor de cursinho pré-vestibular (CPVAD, 2013). Atualmente atua como docente na Faculdade Uninassau/Caruaru/PE e como professor auxiliar na Universidade de Pernambuco (Escola Politécnica - POLI).

Gabrielle de Sousa Brito



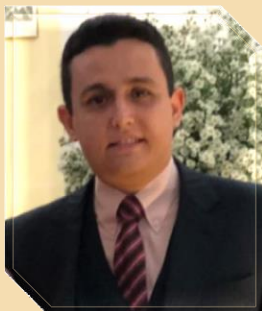
Técnica em Petróleo e Gás (IFPB), TCC com ênfase na Importância da Avaliação de Formações para a Atividade de Exploração e Produção de Petróleo e Gás (2018). Graduanda em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Participa do grupo de pesquisa do Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos, na área de catalisadores para a produção de biodiesel e assessora de projetos da Empresa Jr. de Engenharia de Materiais - CEMEPOL.

Genival Júnior Leôncio Vieira



Graduando em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). Bolsista de Iniciação Científica, atuando no Laboratório de Tecnologia de Materiais (LTM) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMa) da UFCG.

Hudson de Araújo Batista



Graduado em Licenciatura Plena em Matemática (UEPB) e em Engenharia de Materiais (UFCG). Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG). Atuou como Consultor *Ad Hoc*, na Gerência Geral de Tecnologia de Produtos para Saúde da ANVISA. Desenvolveu trabalhos de investigação na Università degli Studi Di Brescia, Facoltà di Ingegneria Dipartimento di Ingegneria Meccanica e Industriale, no âmbito do projeto Europeu International Research Exchange for Biomedical Devices Design and Prototyping - IREBID. Atualmente é docente da Faculdade Pitágoras.

Ítallo Campos Gonçalves de Moraes



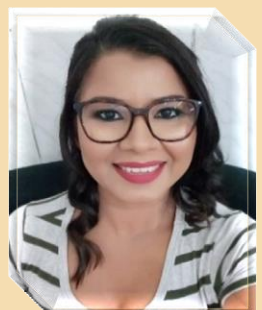
Graduação em Química Industrial (UFPB, 2014). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2018). Atualmente é aluno de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG). Tem experiência na área de Química, com ênfase em Síntese Orgânica.

Izabelle Maria Barros Barbosa



Graduação em Engenharia de Produção (UFCG). Foi aluna PIBIC na Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA, UFCG), onde desenvolveu no LabSMaC experiência na catálise heterogênea com catalisadores suportados para síntese de biodiesel. Tem experiência na área de Engenharia de Produção.

Joelda Dantas



Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2010). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2012 e 2016). Especialização em Engenharia de Segurança do Trabalho (Master Educacional, 2016). Pós-doutorado PNPD/CAPES no Programa de Pós-Graduação em Energias Renováveis (PPGER/UFPB), onde desenvolve pesquisas com ênfase em Materiais Aplicados às Energias Renováveis e Conversão da Biomassa em Biocombustíveis. Atua na área de Tecnologias Aplicadas aos Nanomateriais, Sínteses de pós cerâmicos, Caracterização de materiais, Catálise heterogênea (nanocatalisadores magnéticos, óxidos e residuais) e Fotocatálise.



Julyanne Rodrigues de Medeiros Pontes

Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2016). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2020). Tem experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalúrgica. Atuando principalmente nos seguintes temas: Biodiesel, Catalisadores, Catálise heterogênea, Reação de combustão.



Lúbia de Sousa Conrado de Oliveira

Graduação em Engenharia Química (UFPB, 1988). Mestrado em Engenharia Química (UFPB, 1994). Doutorado em Engenharia Química (UNICAMP, 2003). Atualmente é Professora Associada (CCT/UFCG). Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos Bioquímicos, atuando principalmente nos seguintes temas: Recuperação e Purificação de Biomoléculas, Fermentação Semissólida e Adsorção.



Lucius Vinicius Rocha Machado

Graduação em Engenharia Elétrica (UFPB, 1989). Especialização em Sistemas Elétricos e Eletrônicos Industriais (CEFET/MG, 1997). Mestrado em Engenharia de Materiais (IFMA, 2011). Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2016). Atualmente é professor do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia da Paraíba (IFPB) desde 2017. Tem experiência na área de Engenharia Elétrica, Dispositivos eletrônicos, Processamento digital de sinais e Cerâmicas semicondutoras.



Manoel Ribeiro da Silva

Bacharelado em Física (UFRJ, 1980) e Licenciatura em Física (UFRJ, 1985). Mestrado e Doutorado em Física (UFRJ, 1984 e 1998). Atualmente é Professor Titular da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). Tem experiência nas áreas de Física do estado sólido e de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, com ênfase em Cerâmicos, atuando principalmente nos seguintes temas: Produção e caracterização de cerâmica ferrita, Cerâmicas ferroelétricas e Propriedades magnéticas em Ligas metálicas e Compósitos poliméricos.

Normanda Lino de Freitas



Licenciatura Plena em Matemática (UEPB, 1991) e Graduação em Engenharia Química (UEPB, 1995). Mestrado em Engenharia Química (UFCG, 1999). Doutorado em Engenharia Química (UFSCar, 2003). Atuou como pesquisadora DCR e PROSET (UAEMa/UFCG, 2004-2007). Foi Professora Adjunta do Centro de Desenvolvimento Sustentável do Semiárido (UFCG). Atualmente é Professora Associada (CCT/UFCG). Experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Meio Ambiente e Catálise, e na área de Engenharia de Materiais, com ênfase em Materiais cerâmicos. Atua nos temas: Reação de combustão, Membranas cerâmicas, Alumina, Ferritas, Catalisadores e Biodiesel.

Pascally Maria Aparecida Guerra de Araújo



Licenciatura Plena em Química (UEPB, 2009). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2013 e 2017). Atua como Gestora Escolar na ECI Escritor Virgínius da Gama e Melo. Servidora pública efetiva no cargo de professora de Química da Educação Básica (Classe 3E II), com lotação na Secretaria de Estado da Educação. Possui experiência como pesquisadora no desenvolvimento de Biomateriais (LabSMaC/UFCG).

Pollyana Caetano Ribeiro Fernandes



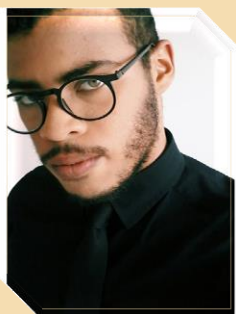
Graduação em Engenharia de Materiais (UFCG, 2005). Mestrado (UFCG, 2007) e Doutorado em Engenharia de Materiais (UFCG, 2011). Atualmente é Professora Associada do Departamento de Engenharia de Energia Renováveis (CEAR/UEPB). Tem experiência na área de obtenção e caracterização de materiais aplicados a Energias Renováveis, tais como células solares não convencionais, com ênfase em Nanotecnologia. Atua também na obtenção de catalisadores para fotocatalise utilizando a energia solar e para produção de biocombustíveis.

Ruth Herta Goldschmidt Aliaga Kiminami



Graduação em Engenharia de Materiais (UFSCar, 1978). Mestre em Engenharia de Processos (UFPB, 1981) e Doktor-Ingenieur (RWTH - Aachen, Alemanha, 1986). Foi professora da UFPB (1981 a 1990). Professora Sênior (Eng. de Materiais, UFSCar), desde 1990. Tem experiência na área de engenharia de materiais e metalúrgica, com ênfase em materiais não-metálicos, atuando principalmente nos seguintes temas: síntese de pós cerâmicos, nanomateriais e processamento de cerâmicas em micro-ondas. Foi incluída dentre as 100 mulheres cientistas e engenheiras de sucesso da área de cerâmica e vidro do mundo ("Successful Women Ceramic and Glass Scientists and Engineers: 100 Inspirational Profiles"). Recebeu menção honrosa no 61º CBC, pela sua importante contribuição na área de materiais cerâmicos no Brasil, incluindo trabalhos de pesquisa, formação de pessoal e contribuição às atividades desta Associação. Recebeu o Prêmio "Ciência e Tecnologia de São Carlos" - 2017 como Pesquisadora Sênior da Prefeitura Municipal de São Carlos/SP.

Samuel Brito Ferreira Santos



Engenheiro Químico (UFCG). Estagiou na EMBRAPA Algodão, com pesquisa em Métodos Analíticos Instrumentais (Eletroanalítica e Imagens Hiperespectrais por Espectroscopia no Infravermelho Próximo - NIR). Atua na área de Adsorção, pelo Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB/UFCG), e Ciência dos Materiais, pelo Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC/UFCG), com ênfase na síntese, caracterização e avaliação de biomateriais. Áreas comuns: Transferências em Meios Porosos, Sistemas Particulados e Processos de Separação, Adsorção e Cerâmicas Avançadas (Nanotecnologia, Materiais Magnéticos e Biomateriais).

Talita Kênya Oliveira Costa



Mestrado em Engenharia Química (UFRN), bolsista da agência de fomento CAPES. Graduada em Engenharia Química (UFCG), tendo participado de três projetos CNPq (PIBITI, 2014/2015; PIBIC, 2016/2018). Experiência com biodiesel, catálise, operações unitárias com transferência de calor e massa para economia de energia. Conhecimento em *softwares* de modelagem e simulação para projetos industriais, Aspen, Matlab, VBA Excel.



Thales Felipe Barbosa de Moura

Experiência na área de Engenharia de Materiais e Metalurgia: seleção, especificação, implementação de novos materiais e readequação à indústria. Realiza estudos de viabilidade técnico-econômica, ensaios, avaliação de desempenho, reciclagem e controle de qualidade dos materiais. Efetua vistorias, perícias, avaliações. Emite laudos e pareceres.



Verônica Cristhina de Souza Diniz

Graduação em Engenharia de Materiais (2010). Mestrado e Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais (UFCG, 2013 e 2017). Atualmente (desde 2017) é Professora Adjunta (UFRPE) – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho. Possui experiência em Síntese e Caracterização de Materiais, desenvolvimento de Materiais Magnéticos para aplicações em Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética e dispositivos Magnéticos Moles.